

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES GILBERT

1^{re} THÈSE. — APPLICATION DES MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES
A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES SOLS COLLOÏDAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 Janvier 1956 devant la Commission d'examen.

MM. R. AUDUBERT,	<i>Président.</i>
G. CHAMPETIER,	{ <i>Examineurs.</i>
P. SOUCHAY.	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

—
1958

SÉRIE A, N° 3082
N° D'ORDRE: 3954

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES GILBERT

1^{re} THÈSE. — APPLICATION DES MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES
A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES SOLS COLLOIDAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 Janvier 1956 devant la Commission d'examen.

MM. R. AUDUBERT,	<i>Président.</i>
G. CHAMPETIER,	{ <i>Examineurs</i>
P. SOUCHAY.	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1958



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	PETIT.	T	Biologie maritime.
R. LÉVY	T	Physiologie comparée.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
FOCH	T	Mécanique physique et Expérimentale.	GALLIEN	T	Embryologie.
PAUTHENIER.	T	Électrotechnique générale.	EICHHORN.	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	DE CUGNAC.		Biologie végétale (P.C.B.).
JOB.....	T	Chimie générale.	M ^{lle} CAUCHOIS. ...	T	Chimie-Physique.
PRENANT.	T	Anatomie et Histologie comparées.	THELLIER	T	Physique du Globe.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	AUDUBERT.....	T	Électrochimie.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	GRIVET.....	T	Radioélectricité.
M. CURIE.	T	Physique (P.C.B.).	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
BARRABÉ.	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
J. BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET.....	T	Chimie organique.
M ^{me} JOLIOT-CURIE..	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
CABANNES.	T	Recherches physiques.	CUVILLIER.	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	JUNG	T	Pétrographie.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	TRILLAT.	T	Chimie physique.
BOULIGAND.	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	WIEMANN	T	Chimie (M.P.C.).
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
WYART.....	T	Minéralogie.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
TEISSIER	T	Zoologie.	DESTOUCHES.		Théories physiques.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	M. PRUVOST.	T	Géologie.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
MONNIER.	T	Physiologie des fonctions.	HOCART.	T	Minéralogie.
PIVETEAU	T	Géologie.	J.-P. MATHIEU. ...	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD.	T	Physique (E.N.S.).	COUTEAUX.	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)	MAY.		Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE.	T	Chimie générale.	CHOQUET.	T	Calcul différentiel et intégral.
FAVARD.	T	Mécanique générale.	FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
COULOMB.	T	Physique du Globe.	GUINIER.....	T	Physique (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	JOST.	T	Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
P. DRACH	T	Zoologie.	SCHWARTZ.	T	Méth. Mathématique de la Physique.
KASTLER.....	T	Physique.	CHOUARD.	T	Physiologie végétale.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	MALAVARD.....	T	Aviation.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	NORMANT.....	T	Chimie (P.C.B.).
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BÉNARD.		Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T	Physique.	BUVAT		Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUGUÉ.	T	Statistiques mathématiques.
ARNULF.	T	Optique appliquée.	GELOSO		Chimie (S.P.C.N.).
M. MORAND.....	T	Physique.	SOULAIRAC.		Psychophysiologie.
SOLEILLET.	T	Physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
DANJON.	T	Astronomie.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
FROMAGEOT.....	T	Chimie Biologique.	CHADEFAUD.....		Botanique.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	DESTRIAU		Physique (M.P.C.).
			M ^{lle} Le BRETON...		Physiologie générale.
			SALEM		Mathématiques.
			ESCLANGON.	T	Physique (P.C.B.).
			LELONG.....	T	Mathématiques générales.

Secrétaire général..... Ch. MONIER.

A LA MÉMOIRE DE MON MAITRE,

Monsieur PIERRE JOLIBOIS

MEMBRE DE L'INSTITUT,
PROFESSEUR A L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE PARIS.

Témoignage de profonde reconnaissance.

A MES PARENTS

A MA FEMME

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris sous la direction de M. le Professeur Pierre JOLIBOIS, membre de l'Institut.

Qu'il me soit permis de rendre ici un hommage particulier à la mémoire de mon Maître, non seulement pour les directives éclairées qu'il me prodigua au cours de ce travail, mais aussi pour l'extrême bienveillance qu'il ne cessa de manifester à mon égard. Que cette thèse soit le témoignage de ma respectueuse reconnaissance...

M. André BOULLE, successeur de M. JOLIBOIS à la chaire de Chimie de l'École des Mines, s'était depuis longtemps, et à maintes reprises, intéressé à mes recherches. Je l'en remercie vivement, ainsi que M. Albert NICOL, Chef de Travaux, dont la sympathie constante et les conseils quotidiens m'aidèrent puissamment.

Je n'aurai garde enfin d'oublier mes camarades de laboratoire qui firent régner autour de moi une atmosphère d'amitié et dont le concours, celui de M^{me} Marthe DOMINÉ-BERGÈS en particulier, me fut parfois très précieux.

Il me reste enfin à remercier la société KUHLMANN dont l'aide matérielle me permit de poursuivre ces recherches au cours des trois premières années.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555825_0045

INTRODUCTION

Le sujet de la présente thèse nous a été suggéré par l'existence d'une mobilité électrophorétique bien définie pour chaque espèce de solution colloïdale : dans un champ électrique, le comportement d'un sol négatif est apparemment identique à celui d'un acide fort, ou tout au moins fortement dissocié. Il est donc logique de rechercher jusqu'où va cette analogie en étudiant, non seulement l'électrophorèse, mais également le pH et la conductivité des sols négatifs, ainsi que leur action sur les bases suivie par potentiométrie et conductimétrie. L'exemple choisi est celui du sulfure d'arsenic colloïdal pour des raisons pratiques.

Cette étude nous a amenés à émettre quelques hypothèses concernant l'origine de la charge granulaire et la structure du sol, mais elle a nécessité préalablement diverses mises au point. Le plan adopté est en définitive le suivant :

CHAPITRE I : Mise au point sur le dosage conductimétrique des acides.

CHAPITRE II : Mesure des mobilités électrophorétiques par la méthode des sondes.

CHAPITRE III : Préparation et vieillissement des sols de sulfure d'arsenic.

CHAPITRE IV : L'acidité des sols de sulfure d'arsenic.

Conclusion : Hypothèse sur la structure du sol de sulfure d'arsenic.

Les références bibliographiques sont rassemblées à la fin de cette thèse. Le sulfure d'arsenic colloïdal a fait l'objet d'innombrables travaux fort intéressants, mais nous n'avons cité, par principe, que les seules études se rapportant immédiatement à notre sujet. Des omissions injustifiées sont néanmoins toujours possibles, nous nous en excusons à l'avance

CHAPITRE PREMIER

Mise au point sur le dosage conductimétrique des acides,

Après avoir rappelé les formules classiques donnant le pH d'une solution d'acide faible en cours de neutralisation, nous avons calculé *a priori* la courbe de dosage conductimétrique et démontré théoriquement les deux faits suivants, expérimentalement vérifiés :

1) Quand on dose conductimétriquement un acide faible par une base forte, la conductivité passe toujours par un minimum qui n'a pas de signification physique simple; pour la même abscisse, la courbe de pH ne présente aucune singularité.

2) La courbe se confond progressivement avec celle d'un acide fort quand augmente le produit de la dilution par la constante K_a de l'acide étudié. Tous les acides ont donc un comportement conductimétrique analogue, quelle que soit leur force.

1. — Dosages potentiométriques des acides.

Effectués à 0,05 unités près à l'aide d'un appareil à lecture directe équipé d'une électrode de verre, nos dosages potentiométriques ne présentent rien d'original dans leur méthode, sinon dans leurs résultats. Nous rappellerons seulement ici les formules classiques permettant de calculer *a priori* la courbe de neutralisation, car elles conduisent à une meilleure interprétation des résultats expérimentaux et constituent en quelque sorte la première partie des calculs développés aux paragraphes III et IV.

A. — Cas d'un acide fort.

Toutes les activités étant confondues avec les concentrations, le pH est donné par la formule

$$\text{pH} = -\log(a - b) = -\log a(1 - \xi), \quad \text{pour } \xi \neq 1$$

avec les notations traditionnelles :

$$\begin{cases} a = \text{concentration initiale de l'acide en } \text{eq.g/l}, \\ b = \text{concentration de la base supposée non combinée} \\ \quad \text{en } \text{eq.g/l}, \\ \xi = \text{degré d'avancement de la neutralisation } (b = a\xi). \end{cases}$$

Une telle formule néglige la dissociation de l'eau: il faut ajouter que le pH est égal à 7 au point de neutralisation ($\xi = 1$). La forme de la courbe est bien connue, le caractère essentiel étant pour nous l'absence d'inflexion à la demi-neutralisation.

B. — Cas d'un acide faible.

En admettant qu'il s'agisse d'un monoacide, la concentration en ions H^+ est donnée par l'équation

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{a - b - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \quad \text{avec } [\text{H}^+].[\text{OH}^-] = K_e$$

où K désigne la constante de dissociation de l'acide faible et K_e la constante d'ionisation de l'eau, fonctions toutes deux de la température. Du 3^e degré, cette équation admet une solution réelle et positive unique, que l'on

trouverait par la méthode de résolution dite « algébrique ». En pratique, on ramène l'équation au second degré, en négligeant $[\text{H}^+]$ par rapport à $[\text{OH}^-]$ si le pH est supérieur à 8, ou inversement $[\text{OH}^-]$ par rapport à $[\text{H}^+]$ si le pH est inférieur à 6. L'erreur commise est inférieure à 2 %, donc inférieure à celle qui résulte de l'imprécision de K . On trouve ainsi :

$$\begin{cases} \text{pH} \leq 6 \quad [\text{H}^+] = \frac{1}{2} [-(a\xi + K) + \sqrt{(a\xi - K)^2 + 4Ka}] \\ \text{pH} \geq 8 \quad [\text{H}^+] = \frac{K}{2a\xi} \cdot \left[a(1 - \xi) + \sqrt{a^2(1 - \xi)^2 + 4 \frac{a\xi K_e}{K}} \right] \end{cases}$$

(formules 1 et 2)

Dans le cas fréquent où $[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$ est négligeable à la fois devant b et $(a - b)$, la formule générale se simplifie beaucoup; il en est ainsi dans la partie centrale des courbes de neutralisation, si l'acide est assez concentré :

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{1 - \xi}{\xi} = K_a \frac{[\text{acide}]}{[\text{sel}]} \quad (\text{formule de Henderson})$$

La courbe ainsi obtenue a une forme bien connue, l'essentiel est pour nous la présence au point de demi-neutralisation d'une inflexion à tangente peu inclinée, le pH étant en ce point égal au pK du monoacide faible, si toutefois les coefficients d'activité sont bien voisins de l'unité.

En pratique, ces formules sont presque toujours applicables, le point de départ correspond à un pH acide, le plus souvent inférieur à 6 : on trace donc point par point le début de la courbe de neutralisation jusqu'à pH = 6 grâce à la formule 1. Le point d'équivalence correspond au contraire à un pH basique, normalement supérieur à 8 : on trace donc point par point la fin de la courbe de neutralisation jusqu'à pH = 8 grâce à la formule 2. Dès que l'application des formules précédentes conduit à des valeurs de $[\text{H}^+]$ telles que la différence $[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$ soit négligeable devant b et $a - b$, on applique quel que soit le pH la formule de Henderson.

Dans tous les cas où les approximations précédentes ne sont pas justifiées, l'application de la formule générale s'impose; cela ne s'est jamais produit au cours de nos travaux.

C. — Conclusion.

D'un point de vue expérimental, ces dosages potentiométriques permettent de déterminer ce que nous appellerons « l'acidité totale » du sol colloïdal, également calculable par voie conductimétrique : les deux méthodes se contrôlent ainsi mutuellement. D'un point de vue théorique, les formules précédentes permettent de comparer, à acidité totale égale, la courbe de neutralisation expérimentale du sulfure d'arsenic à celles que l'on calcule à priori, soit pour un acide fort, soit pour un acide faible ayant un pK égal au pH de demi-neutralisation du sol. Le comportement électrochimique du colloïde s'en trouve ainsi précisé. Le point essentiel est la présence ou l'absence d'une inflexion à tangente peu inclinée à la demi-neutralisation. La valeur en ce point de la dérivée $\frac{dpH}{d\xi}$ est également un critère intéressant : cette quantité vaut en effet, quelle que soit la concentration, pour $\xi = 0,5$

1,735 pour un acide faible quelconque
0,868 pour un acide fort quelconque.

II. — Mesure des conductivités.

A. — Problème à résoudre.

Du point de vue conductimétrique, il fallait d'abord construire une cellule de mesure adaptée à nos besoins, c'est-à-dire utilisant aussi peu de liquide que possible : il est rare en effet que deux échantillons de sulfure d'arsenic présentent exactement la même conductivité, même s'ils ont été préparés dans des conditions strictement identiques. Cette non reproductibilité, liée à des variations fortuites du degré de dispersion des sols, nous a amenés à opérer toujours sur un grand nombre d'échan-

plus permettre une bonne homogénéisation du milieu, pour que les dosages conductimétriques soient faciles.

La solution adoptée consiste à supprimer la cloche de protection habituelle et à recouvrir de verre la face externe des plaques de platine.

B. — L'étude théorique (1, 2, 3, 4, 5).

Elle montre que, dans ces conditions, tous les tubes de courant se terminent en pointe sur le coupant des électrodes, à l'exception de ceux qui parcourent l'espace approximativement cubique délimité par les deux plaques. La conductance « parasite », c'est-à-dire celle du reste du vase, peut alors être négligée et l'influence de la position des parois ne se fait plus sentir. La cloche de protection peut donc être supprimée sans inconvénient.

Ainsi pour des plaques de 8 mm × 8 mm en platine de 3/10, la surface correspondant aux tubes de courant extérieurs passe de 74 à 10 mm². On peut s'attendre à une diminution de la conductance parasite voisine de 80 %. Il y a d'ailleurs intérêt à recouvrir de verre l'épaisseur des plaques de platine. La conductance parasite est ainsi réduite à quelques centièmes de sa valeur initiale. C'est ce que nous ferons en définitive.

C. — L'étude expérimentale (5).

Elle porte sur deux points : détermination du volume minimum nécessaire à une mesure à 0,5 % et comparaison de ces cellules spéciales aux modèles classiques avec cloche. Le tableau I donne l'erreur relative commise sur la résistance mesurée R en fonction des distances x et y séparant les électrodes du fond ou des bords du vase :

L'influence de y semble moins grande que celle de x : cela tient simplement à la présence sur les côtés de petits cavaliers de verre maintenant l'écartement ; il est possible

TABLEAU I

x^{mm}	0	1	2	3	4	5	6	y^{mm}	0	1	2	3
$\frac{R - R_{\infty}}{R_{\infty}}$ (en %)	7	2,4	0,6	0,4	0,2	0,1	0,0	$\frac{R - R_{\infty}}{R_{\infty}}$ (en %)	2	1	0,5	0

tillons en parallèle pour en déduire ensuite un comportement moyen du sulfure d'arsenic colloïdal. D'autre part, nous avons suivi certains processus par prélèvements successifs en cours d'évolution, à intervalles de temps réguliers, par exemple lors d'expériences de vieillissement.

Le problème essentiel est donc de mesurer la conductivité avec une bonne exactitude (à 0,5 % près en principe) sur un volume de solution aussi réduit que possible, pour ne pas mettre en jeu, au total, des quantités de matières trop considérables. Les cellules de mesure doivent de

aussi que l'épaisseur des plaques soit, par hasard, moins bien recouverte de verre sur le bord inférieur que sur les côtés.

En tous cas, l'épaisseur minima de liquide entourant la cellule est de 6 mm. Compte tenu des dimensions propres des plaques, le volume nécessaire à une mesure correcte à 0,5 % près est de 6 cm³ au lieu de 40 avec un modèle classique. Il reste à vérifier, sur un grand nombre de mesures, que l'erreur quadratique moyenne est sensiblement la même avec deux types de cellules. Le tableau II résume les résultats obtenus.

TABLEAU II

Type de cellule	Type classique (avec cloche)			Sans cloche ni recouvrement de verre	Sans cloche, avec recouvrement de verre sur les faces externes et le coupant des plaques			
N° de cellule	1	2	3		1	2	3	4
Erreur quadratique moyenne en %	0,5	0,3	0,7	1,8	0,4	0,2	0,3	0,5
	0,5			1,8	0,4			

Conclusion.

Les cellules sans cloches de protection, avec recouvrement de verre sur les faces externes des plaques de platine, sont aussi robustes et aussi précises (0,5 %) que les cellules plongeantes du type habituel; elles n'exigent pour une mesure que 6 cm³ au lieu de 40 et favorisent une bonne homogénéisation du liquide. Par contre, elles nécessitent un support spécial, alors qu'on peut se contenter de poser les autres au fond du becher.

III. — Dosage conductimétrique des acides forts (6, 7, 8, 9.).

A. — Calcul de la conductivité en cours de neutralisation.

1) Valeurs des concentrations ioniques.

Soit à doser l'acide fort AH par la base forte BOH; nous négligeons l'augmentation de volume due à l'adjonction du réactif et nous adoptons, comme précédemment les notations traditionnelles:

$$\begin{cases} a = \text{concentration initiale de l'acide en } \text{eq.g/l}, \\ b = \text{concentration de la base supposée non combinée} \\ \quad \text{en } \text{eq.g/l}, \\ \xi = \text{degré d'avancement de la neutralisation } (b = a \cdot \xi). \end{cases}$$

Les seuls ions présents sont les ions H⁺ OH⁻ A⁻ et B⁺. L'acide AH, la base BOH et le sel AB sont totalement dissociés à toute dilution; si l'on admet d'autre part que les ions H⁺ proviennent uniquement de l'acide non neutralisé et les ions OH⁻ d'un excès éventuel de la base, nous avons:

$$\begin{cases} \text{a) Avant neutralisation...} & \begin{cases} [A^-] = a \\ [B^+] = a\xi \\ [H^+] = a(1-\xi) \end{cases} \\ & (\text{erreur} \leq 1\% \text{ si } [H^+] \geq 10^{-6}) \\ \text{b) A la neutralisation...} & [A^-] = [B^+] = a \\ \text{c) Après neutralisation...} & \begin{cases} [A^-] = a \\ [B^+] = a\xi \\ [OH^-] = a(\xi-1) \end{cases} \\ & (\text{erreur} \leq 1\% \text{ si } [OH^-] \geq 10^{-6}) \end{cases}$$

2) Constance de la force ionique.

La force ionique du milieu est $\mu = \frac{1}{2} \cdot \Sigma(C_i Z_i^2)$ où C_i

est la concentration en ions g/l et Z_i la valence de chaque espèce d'ions. Ici tous sont monovalents, par hypothèse, et nous avons:

$$\begin{cases} \text{avant neutralisation: } \mu = a + \frac{[OH^-]}{2} \neq a \\ \quad \text{car } [OH^-] < 10^{-7} \text{ eq.g/l} \\ \text{après neutralisation: } \mu = a\xi + \frac{[H^+]}{2} \neq a\xi \\ \quad \text{car } [H^+] < 10^{-7} \text{ eq.g/l} \end{cases}$$

On voit qu'avant neutralisation, la force ionique reste invariable, égale à la concentration initiale de l'acide; les conductivités ioniques équivalentes, Λ_i , conservent donc une valeur constante correspondant à $\mu = a$.

Après neutralisation, la formule $\mu = a\xi$ montre que les conductivités ioniques équivalentes sont fonctions linéaires de $\sqrt{\xi}$; en pratique, leur variation est insensible car la force ionique ne fait que doubler, si l'on verse deux fois la quantité stoechiométrique de la base BOH, et l'on sait que l'influence de $\sqrt{\mu}$ sur les quantités Λ_i est certaine, mais faible.

En résumé, les conductivités ioniques sont constantes pendant la neutralisation d'un acide fort.

3) Formules reliant λ et ξ .

Nous en déduisons immédiatement les formules linéaires donnant la conductivité en fonction du degré d'avancement de la réaction:

$$\begin{aligned} \text{Avant neutralisation: } \lambda_1 &= a(1-\xi) \cdot \Lambda'_{AH} + a\xi \cdot \Lambda'_{AB} \\ \text{Après neutralisation: } \lambda_2 &= a \cdot \Lambda'_{AB} + a(\xi-1) \cdot \Lambda'_{BOH} \end{aligned}$$

Les symboles Λ'_i désignent le produit de la conductivité en mhos/cm par le volume en litres qui contient un équivalent gramme du constituant i : ces quantités sont donc 1 000 fois plus petites que les conductivités équivalentes habituellement considérées:

$$\Lambda'_i = 10^{-3} \cdot \Lambda_i$$

Nous avons introduit cette notation, pour utiliser directement les concentrations en eq.g/l, traditionnelles dans toutes les questions d'équilibres électrochimiques.

4) Valeur du minimum de conductivité.

On retrouve bien pour $\xi = 1$, c'est-à-dire lors de la neutralisation exacte, un point anguleux qui est en même temps un minimum de conductivité. Son ordonnée, λ_{mn} , vérifie la relation

$$\frac{\lambda_{mn}}{\lambda_0} = \frac{\Lambda_{AB}}{\Lambda_{AH}} = \frac{U_A + U_B}{U_A + U_H}$$

si l'on désigne par λ_0 la conductivité initiale, c'est-à-dire celle de l'acide pur avant toute adjonction de base, et par U_A, U_B et U_H les mobilités électrophorétiques des ions A⁻, B⁺ et H⁺ dans les conditions de l'expérience.

Cette relation est précieuse, car elle permet, dans un cas plus complexe, de vérifier la nature des ions qui entrent en réaction, et aussi de savoir conductimétriquement si l'acide étudié est fort ou non.

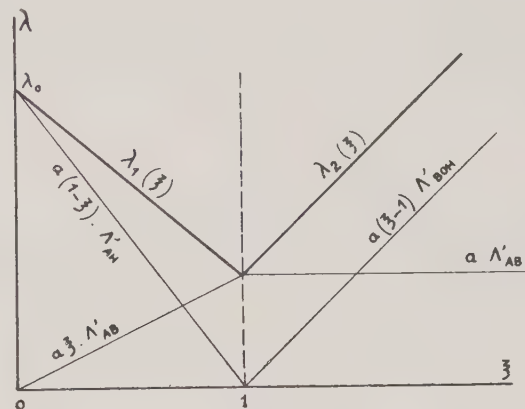


Fig. 1.

5) Erreur due à l'eau:

Nous avons négligé la conductivité des ions H⁺ en solution basique et OH⁻ en solution acide; l'erreur ainsi commise est pratiquement nulle, elle ne dépasse pas 0,5 μmhos/cm même au point d'équivalence:

$$d\lambda = [H^+] \cdot \Lambda'_H + [OH^-] \cdot \Lambda'_{OH} \neq 0,05 \mu\text{mhos/cm à } 25^\circ \text{C}$$

Cette erreur est toujours inférieure à 1 % de λ_{mn} pour les concentrations usuelles. Malheureusement, l'eau

distillée employée n'est pas parfaitement pure, sa conductivité propre avoisine 2 $\mu\text{mhos/cm}$ et il est assez délicat d'évaluer la correction nécessaire aux grandes dilutions (de l'ordre de 10^{-4} N). Nous avons admis arbitrairement que cette conductivité était due pour moitié à des sels et pour moitié à du gaz carbonique dissout. Nous majorons donc λ_{mn} de 2 $\mu\text{mhos/cm}$ mais la conductivité initiale λ_0 de 1 $\mu\text{mho/cm}$ seulement puisque la présence d'un acide fort doit rétrograder complètement la dissociation de l'acide carbonique.

6) Remarque.

Si l'on admet que les coefficients d'activité des ions H^+ et OH^- sont égaux à l'unité, un calcul complet, tenant compte de la dissociation de l'eau, conduit à la formule suivante, valable quel que soit ξ :

$$[\text{H}^+] = \frac{1}{2} [a(1-\xi) + \sqrt{a^2(1-\xi)^2 + 4K_e}]$$

On en déduit les autres concentrations ioniques, donc la valeur de λ quel que soit ξ . La courbe représentative est une hyperbole pratiquement confondue avec ses asymptotes, les droites $\lambda_1(\xi)$ et $\lambda_2(\xi)$, sauf pour $\xi = 1$. Il n'y a donc pas de discontinuité au point d'équivalence. Ce calcul n'a d'ailleurs aucun intérêt pratique, car la courbe ne se distingue de ses asymptotes que pour des concentrations tellement faibles qu'elles n'ont plus guère de sens ($a < 10^{-5}$ N).

B. — Vérification expérimentale.

La vérification est immédiate et très satisfaisante. Pour éviter une dilution importante, il convient d'utiliser une base 10 fois plus concentrée; pour une prise d'essai de 20 cm^3 l'expérience exige environ 2,5 cm^3 de base, volume mesurable avec précision à la microburette. Il n'y a par intérêt à employer un réactif encore plus concentré, car les mesures de volume deviendraient incertaines. Il convient cependant d'effectuer une correction de dilution: quand le volume a augmenté de $n\%$ par suite de l'adjonction du réactif, on majore de $n\%$ la valeur expérimentale de la conductivité au même moment. L'effet de dilution est ainsi compensé, en admettant du moins que les mobilités ioniques varient peu dans un intervalle de concentration assez étroit.

d'équations:

$$\begin{cases} [\text{A}^-].[\text{H}^+] = K_e.[\text{AH}] \\ [\text{H}^+].[\text{OH}^-] = K_e \\ [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{B}^+] + [\text{H}^+] \\ [\text{A}^-] + [\text{AH}] = a \\ [\text{B}^+] = a\xi \end{cases}$$

On peut calculer facilement, en fonction de $[\text{H}^+]$, les autres concentrations ioniques par les formules

$$\begin{cases} [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} \\ [\text{B}^+] = a\xi \\ [\text{A}^-] = a\xi + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \end{cases}$$

Or la concentration en ions H^+ peut s'évaluer en fonction de a et de ξ grâce aux formules approchées que nous avons précédemment rappelées, à savoir:

$$\begin{cases} [\text{H}^+] = \frac{1}{2} \cdot [-(a\xi + K) + \sqrt{(a\xi - K)^2 + 4Ka}] \text{ si } \text{pH} \leq 6 \\ [\text{H}^+] = \frac{K}{2a} \cdot \left[(1-\xi)a + \sqrt{(1-\xi)^2 a^2 + 4 \frac{K_e a \xi}{K}} \right] \text{ si } \text{pH} \geq 8 \end{cases}$$

ou même

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{acide}]}{[\text{sel}]} = K \cdot \frac{1-\xi}{\xi}$$

si $[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$ est négligeable par rapport à $a\xi$ et $(1-\xi)a$

Ayant les diverses concentrations ioniques C_i à chaque stade de la neutralisation, il suffit de multiplier chacune d'elles par la quantité Λ'_i convenable et d'additionner, pour trouver la conductivité totale:

$$\lambda = \sum_i (C_i \cdot \Lambda'_i) \quad \text{avec} \quad \Lambda'_i = 10^{-3} \cdot \Lambda_i$$

La force ionique augmente au cours de la neutralisation, puisque le sel AB est plus dissocié que l'acide faible AH. Il est facile d'en tenir compte en donnant aux diverses quantités Λ'_i les valeurs correspondant à la force ionique à chaque instant. En pratique, le mieux est de dresser un tableau dont nous donnons ci-après les têtes de colonnes: (tableau III).

Ce mode de calcul est sûr, bien qu'assez long; notons d'ailleurs que pour certaines valeurs de ξ , les concentra-

TABEAU III

ξ	$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	$[\text{A}^-]$	$[\text{B}^+]$	μ	Λ'_{H}	Λ'_{OH}	Λ'_{A}	Λ'_{B}	λ_{H}	λ_{OH}	λ_{A}	λ_{B}	$\lambda = \sum_i \lambda_i$

IV. — Dosage conductimétrique des acides faibles (6, 7, 8, 9.).

Adoptons les mêmes notations que pour un acide fort et la même hypothèse de fixité du volume; supposons de plus qu'il s'agit d'un monoacide, dont la constante de dissociation sera désignée par K , et que tous les coefficients d'activité sont égaux à 1.

A. — Courbe de neutralisation: premier mode de calcul.

Les cinq concentrations $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{A}^-]$, $[\text{B}^+]$ et $[\text{AH}]$ sont, quels que soient a et ξ , solutions du système

tions en ions H^+ et OH^- sont négligeables devant $a\xi$, ce qui apporte une notable simplification, en particulier dans la zone de pH comprise entre 6 et 8.

Malheureusement, nous laissons ainsi dans l'ombre la forme géométrique exacte de la courbe et ses variations en fonctions de a et K . Pour se faire une idée d'ensemble précise, il convient d'établir une relation entre la conductivité et ξ , a et K jouant le rôle de deux paramètres. C'est l'objet du paragraphe suivant.

B. — Courbe de neutralisation: deuxième mode de calcul.

Malgré l'augmentation de la force ionique en cours de neutralisation, supposons, en première approximation,

que les diverses conductivités ioniques équivalentes restent constantes. L'erreur ainsi commise n'est pas négligeable dans de nombreux cas, nous indiquerons plus loin la correction à effectuer. Mais de toute façon, la forme générale des courbes est pratiquement la même.

1) Formules donnant λ en fonction de ξ :

Les concentrations ioniques ayant les valeurs rappelées au paragraphe précédent, l'application de la formule

$$\lambda = \sum_i \lambda_i = \sum_i (C_i \cdot \Lambda'_i)$$

conduit à la relation cherchée entre λ et ξ :

$$\lambda_1(\xi) = \frac{1}{2} \cdot [-K \cdot (\Lambda'_A + \Lambda'_H) + (2 \Lambda'_B + \Lambda'_A - \Lambda'_H) a \xi + (\Lambda'_A + \Lambda'_H) \cdot \sqrt{(a\xi - K)^2 + 4 K a}]$$

La courbe représentative est une hyperbole dont on ne conserve que la partie positive située dans la bande allant de $\xi = 0$ à $\xi = 1$; les éléments caractéristiques en sont:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{centre: } \xi_c = \frac{K}{a}, \lambda_c = (\Lambda'_B - \Lambda'_H) \cdot K \\ \text{asymptotes: } \left\{ \begin{array}{l} \lambda'(\xi) = (\Lambda'_A + \Lambda'_B) a \xi - (\Lambda'_A + \Lambda'_H) K \\ \lambda''(\xi) = (\Lambda'_B - \Lambda'_H) a \xi \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Au delà du point d'équivalence, la conductivité comprend un terme constant relatif au sel et un autre qui croît linéairement avec ξ , relatif à la base libre. La courbe de neutralisation se confond dès lors avec la droite

$$\lambda_3(\xi) = (\Lambda'_B + \Lambda'_{OH}) a \xi - (\Lambda'_{OH} - \Lambda'_A) a$$

2) Validité des formules précédentes:

La relation $\lambda_1(\xi)$ repose sur une formule de pH valable seulement jusqu'à pH = 6 puisqu'elle néglige $[OH^-]$ devant $[H^+]$. La formule $\lambda_1(\xi)$ est soumise à une condition moins restrictive: il suffit que la concentration en ions OH^- soit négligeable par rapport à l'une au moins des concentrations en ions H^+ , A^- et B^+ . Cela signifie seulement que l'hydrolyse doit être négligeable. Or elle est maxima au point d'équivalence où elle atteint les valeurs rassemblées dans le tableau IV, valeurs qui ne dépendent que de la concentration a et de la force K de l'acide

TABLEAU IV

	$a = 10^{-3}$	$a = 10^{-2}$	$a = 10^{-1}$	$a = 1$
$K = 10^{-4}$	0,03 %	0,01 %	0,003 %	0,001 %
$K = 10^{-6}$	0,3 %	0,1 %	0,03 %	0,01 %
$K = 10^{-8}$	3 %	1 %	0,3 %	0,1 %
$K = 10^{-10}$	27 %	9,5 %	3,2 %	1 %

De façon plus générale, appelons x le degré d'hydrolyse, c'est-à-dire la proportion des molécules de sel hydrolysées. La formule simplifiée

$$x = \sqrt{\frac{K_e}{a K}}$$

montre que seul compte le produit aK et non la force de l'acide ou sa concentration initiale séparément. L'hydrolyse n'est sensible que pour des valeurs extrêmement faibles de aK : le coefficient x est inférieur à 1 % tant que le produit aK est supérieur à 10^{-10} .

Si on admet qu'une base forte est en moyenne deux fois plus conductrice qu'un sel, par suite de la mobilité élevée de l'ion hydroxyle, on voit que l'erreur commise par défaut sur la conductivité au point d'équivalence (λ_e) est égale à x en valeur relative:

$$\lambda_{e\text{réelle}} = (1 + x) \cdot (\Lambda'_A + \Lambda'_B) a$$

Avant neutralisation complète, l'hydrolyse est encore plus faible et nous pouvons ainsi énoncer la conclusion suivante:

En admettant une erreur de 1 % sur la conductivité, la formule $\lambda_1(\xi)$ est valable dans tout l'intervalle de variation $\xi = 0$ à $\xi = 1$ si $aK \geq 10^{-10}$.

3) « Droite du sel ».

Nous venons de démontrer que la courbe de neutralisation était une hyperbole; mais il peut se faire dans de nombreux cas qu'elle se confonde pratiquement avec son asymptote dès que ξ est supérieur à une certaine valeur ξ_{lim} . En réalité, l'asymptote $\lambda'(\xi)$ passe au-dessous du point d'équivalence d'abscisse 1 et d'ordonnée $(\Lambda'_A + \Lambda'_B) a$ alors que l'hyperbole y passe. Il vaut mieux dire que l'hyperbole $\lambda_1(\xi)$ se confond avec la droite

$$\lambda_2(\xi) = (\Lambda'_A + \Lambda'_B) a \xi$$

qui est d'ailleurs parallèle à l'asymptote, mais qui passe par le point d'équivalence. C'est la « droite du sel », car cela signifie que la conductivité de l'acide libre est négligeable devant celle qui revient au sel déjà formé, présent à la concentration $a\xi$.

La valeur limite ξ_{lim} dépend de l'écart que l'on veut bien tolérer entre l'hyperbole et la droite du sel, tout en les déclarant confondues. En remplaçant l'hyperbole par la droite $\lambda_2(\xi)$, on commet une erreur relative égale à:

$$\frac{d\lambda_1}{\lambda_1} = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Lambda'_A + \Lambda'_H}{\Lambda'_A + \Lambda'_B} \cdot \left[\frac{-(a\xi + K) + \sqrt{(a\xi - K)^2 + 4 K a}}{a\xi} \right]$$

soit, en désignant par ω le rapport $\frac{K}{a}$ et en donnant aux diverses conductivités ioniques des valeurs moyennes

$$\frac{d\lambda_1}{\lambda_1} = 1,5 \cdot \frac{-(\xi + \omega) + \sqrt{(\xi - \omega)^2 + 4 \omega}}{\xi}$$

Il suffit, pour que l'erreur soit inférieure à une valeur donnée, ϵ , que ξ soit supérieur à une valeur limite, fonction de ϵ et de ω :

$$\xi \geq \xi_{lim} = -1,5 \frac{\omega}{\epsilon} + \sqrt{2,25 \frac{\omega^2}{\epsilon^2} + 3 \frac{\omega}{\epsilon}}$$

Le tableau V indique, en fonction de ω , les valeurs minimum de ξ rendant l'erreur inférieure à 1 % ($\epsilon = 0,01$).

TABLEAU V

ω	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
$\xi_{lim} \dots$	1	0,96	0,79	0,42	0,16	0,05

Nous voyons par là que la courbe de neutralisation peut

prendre des formes très différentes, plus ou moins incurvées, et c'est l'objet du paragraphe suivant.

C. — Forme de la courbe de neutralisation.

1) Valeurs très faibles de $\omega = \frac{K}{a}$.

Quand l'acide est très faible ou très concentré, une faible valeur de ξ , telle que $\xi = 0,01$ par exemple, suffit à rendre négligeables par rapport à $b = a\xi$ les concentrations en ions H^+ et OH^- . La conductivité se réduit alors à celle du sel formé et l'hyperbole considérée au paragraphe précédent se confond très vite avec la droite du sel. D'autre part, il n'y a pas de commune mesure entre la conductivité de l'acide AH pur et du sel AB pur, à la même concentration : les nécessités du graphique rendent illisible le début de la courbe qui paraît dès lors formée de deux droites. Le point anguleux correspond à la neutralisation, ce graphique a été décrit maintes fois.

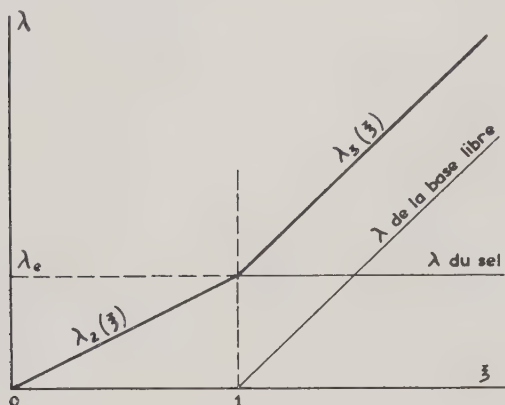


Fig. 2.

2) Cas général :

La réalité est plus complexe : sauf exception, l'hyperbole représente une fraction notable de la courbe de neutralisation. Il s'ensuit que la conductivité passe par un minimum, donc l'abscisse ξ_{mn} a une valeur bien déterminée, toujours positive, indiquée ci-dessous ainsi que la valeur correspondante λ_{mn} de la conductivité :

$$\begin{cases} \xi_{mn} = \frac{K}{a} + (\Lambda'_H - \Lambda'_A - 2\Lambda'_B) \cdot \sqrt{\frac{1}{(\Lambda'_A + \Lambda'_B)(\Lambda'_H - \Lambda'_B)} \cdot \frac{K}{a}} \\ \lambda_{mn} = -K \cdot (\Lambda'_H - \Lambda'_B) + 2\sqrt{(\Lambda'_A + \Lambda'_B)(\Lambda'_H - \Lambda'_B) a K} \end{cases}$$

L'expression ci-dessus montre que l'abscisse du minimum est fonction croissante de la force de l'acide et de sa dilution. Elle peut même être supérieure à 1 et ne plus avoir qu'une signification mathématique, le minimum étant alors virtuel. C'est le point d'équivalence qui constitue en ce cas le minimum absolu de la courbe de neutralisation. Celle-ci prend la forme d'un V, assez analogue à celle d'un acide fort : nous reviendrons plus loin sur cet aspect de la question.

En tout cas, le minimum de conductivité ne correspond à aucun phénomène physique particulier et nous en retiendrons surtout la conséquence analytique suivante :

La courbe de dosage conductimétrique d'un acide faible par une base forte présente toujours un minimum : il ne faut pas en déduire la présence d'un acide fort, même à l'état de traces, dans l'acide faible étudié. Ce n'est vrai que si la courbe de dosage potentiométrique

présentait une inflexion à tangente très inclinée pour la même valeur du degré d'avancement de la neutralisation.

D. — Rôle de l'acide libre.

Avant neutralisation, la conductivité est la somme de deux termes : l'un, relatif au sel AB croît linéairement avec ξ de 0 à $(\Lambda'_A + \Lambda'_B)a$. L'autre est la part de conductivité λ_a revenant à l'acide non neutralisé. Bien que la présence des anions du sel rétrograde fortement sa dissociation, la conductivité de l'acide libre n'est pas toujours négligeable, surtout aux grandes dilutions. La valeur précise s'obtient par la formule :

$$\lambda_a = \frac{\Lambda'_A + \Lambda'_H}{2} \cdot [-(a\xi + K) + \sqrt{(a\xi - K)^2 + 4aK}]$$

La courbe représentative est une hyperbole admettant pour asymptotes les droites :

$$\begin{cases} \lambda'_a = -K \cdot (\Lambda'_A + \Lambda'_H) = C^{te} \\ \lambda''_a = -a\xi \cdot (\Lambda'_A + \Lambda'_H) \end{cases}$$

Il est clair que cette hyperbole se confond pratiquement avec l'axe des abscisses, dans les mêmes conditions que la courbe $\lambda_1(\xi)$ avec la droite du sel. La tangente a une pente donnée par la formule :

$$\frac{d\lambda_a}{d\xi} = \frac{a(\Lambda'_A + \Lambda'_H)}{2} \cdot \left[-1 + \frac{a\xi - K}{\sqrt{(a\xi - K)^2 + 4aK}} \right]$$

d'où il résulte que, à l'origine :

$$\left(\frac{d\lambda_a}{d\xi} \right)_0 = -\frac{a(\Lambda'_A + \Lambda'_H)}{2} \cdot \left[1 + \frac{K}{\sqrt{K^2 + 4aK}} \right]$$

Il importe de remarquer que $\left(\frac{d\lambda_a}{d\xi} \right)_0$ est négatif mais supérieure en module à $a\Lambda'_{AB}$, quels que soient les ions A^- et B^+ , puisque Λ'_H est au moins cinq fois plus grande que la conductivité équivalente de n'importe quel ion autre que OH^- . Il en résulte donc que la conductivité commence toujours par décroître quand on dose n'importe quel acide par une base forte. Nous retrouvons le résultat déjà démontré directement.

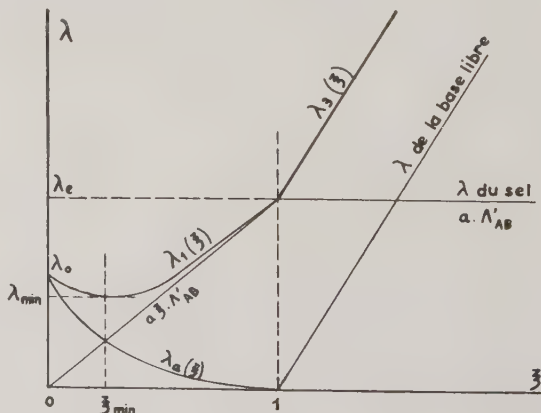


Fig. 3.

E. — Correction due à la variation de la force ionique.

1) Incurvation de la droite du sel.

Le sel AB étant au moins aussi dissocié que l'acide AH, la force ionique doit croître pendant la neutralisation.

C'est bien ce qu'indique l'expression

$$\mu = \frac{a}{2} \cdot [(\xi - \omega) + \sqrt{(\xi - \omega)^2 + 4\omega}]$$

où ω désigne encore le rapport $\frac{K}{a}$. Les conductivités ioniques équivalentes décroissent linéairement avec $\sqrt{\mu}$ et la « droite du sel » s'incurve notablement vers le bas pour ξ voisin de 1. Il est facile de calculer exactement la conductivité du point d'équivalence, en donnant aux quantités Λ'_i les valeurs correspondant à une force ionique $\mu_e = a$. La pente est connue en chaque point, en particulier au départ et à l'arrivée; c'est la valeur de $(\Lambda'_A + \Lambda'_B)a$ pour la force ionique au même moment.

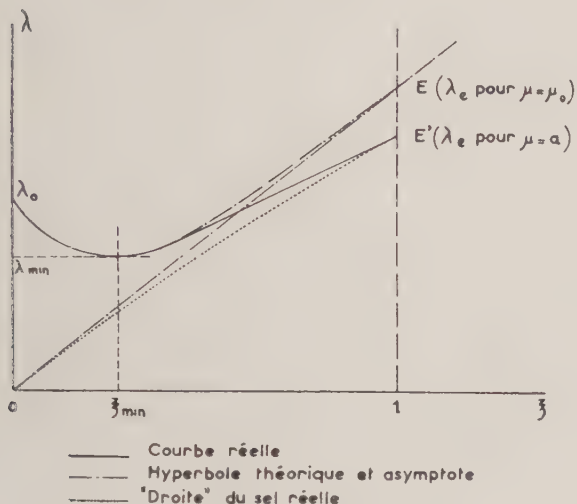


Fig. 4.

2) Déformation de l'hyperbole.

L'hyperbole n'est pas sensiblement affectée par la variation de la force ionique, tout au moins, pour la partie non confondue avec la droite du sel. En effet: ou bien la force ionique augmente rapidement au fur et à mesure de la neutralisation, mais la courbe se confond très vite avec la droite: c'est le cas des acides très faibles ou assez concentrés (ω petit);

ou bien l'hyperbole représente une large fraction de la courbe de neutralisation, mais alors la force ionique augmente relativement peu: c'est le cas des acides assez forts ou très dilués (ω grand).

De toute façon, il faudrait que la force ionique varie du simple au décuple environ, pour entraîner une erreur supérieure à celle qui provient de notre connaissance insuffisante de la constante de dissociation.

3) Conclusion.

En définitive, nous adoptons les règles pratiques suivantes:

a) Calculer l'hyperbole avec les valeurs des conductivités ioniques correspondant à la force ionique initiale, ce qui détermine en particulier λ_0 , $\xi_{\min}$ et $\lambda_{\min}$.

b) Déterminer exactement le point d'équivalence en tenant compte éventuellement de l'hydrolyse si aK est inférieur à 10^{-10} .

c) Joindre le point d'équivalence à l'hyperbole par une tangente.

F. — Vérification expérimentale.

Prenons le cas d'un acide faible typique, l'acide acétique dont la constante de dissociation vaut $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ à 25° C. Le tableau VI rassemble les données numériques nécessaires, à savoir les conductivités ioniques équivalentes à 25° C des ions H^+ , OH^- , Na^+ et CH_3COO^- , en fonction de la force ionique; rappelons que les quantités Λ'_i sont 1 000 fois plus petites.

TABLEAU VI

$\mu =$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	Dilution infinie
H^+	326	341	345	350
OH^-	177	188	192	196
Na^+	42,5	47	49,5	51
CH_3COO^-	29	35	38	40

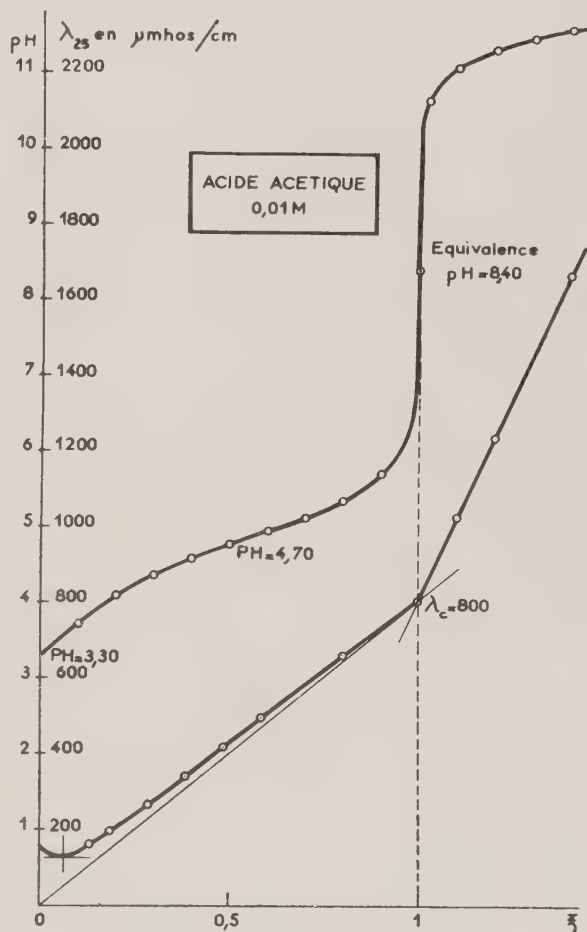


Fig. 5.

Nous donnons ci-contre (fig. 5 et 6) la courbe expérimentale de dosage conductimétrique d'une solution acétique 0,01 N par de la soude 0,2 N. La correction de dilution se fait en toute sécurité, puisqu'elle ne s'élève guère qu'à 5 %. Elle est de plus quasi nulle au début de la neutralisation, c'est-à-dire dans la région intéressante entourant le minimum de conductivité. La concordance

entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est excellente pour λ_o , λ_{mn} , λ_e et ξ_{mn} .

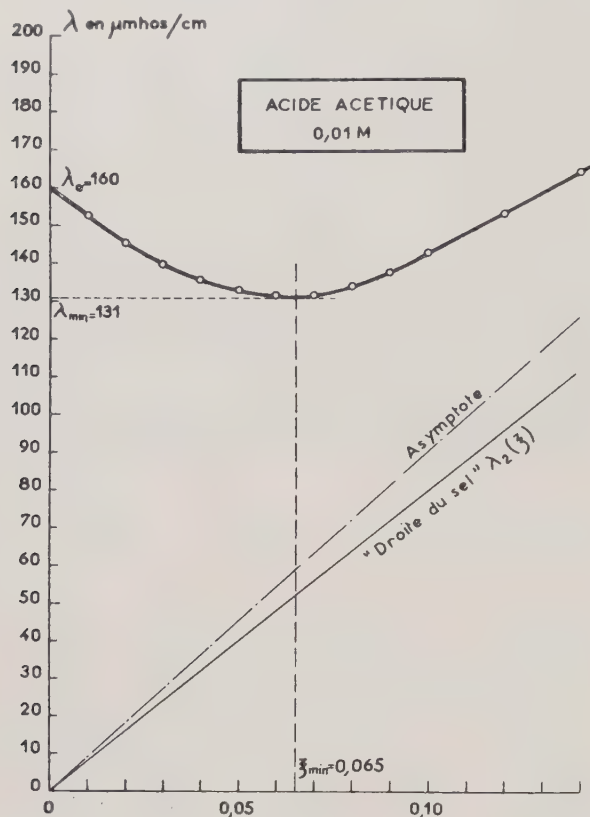


Fig. 6.

Nous avons expérimenté les solutions acétiques 10^{-1} N, 10^{-2} N, 10^{-3} N et 10^{-4} N; les écarts entre courbes théoriques et courbes expérimentales ne dépassent pas 2 % dans l'ensemble, ainsi qu'il ressort du tableau VII.

TABLEAU VII

		Concentration initiale a			
		10^{-1} N	10^{-2} N	10^{-3} N	10^{-4} N
Conductivité initiale λ .	théorique	508	158	48,5	13,4
	expérimentale	505	160	47	14 (?)
Conductivité pour $\xi = 1$	théorique	7 150	820	87,5	9,1
	expérimentale	7 200	800	86	9,5 (?)
Minimum de conductivité					
ξ_{mn}	théorique	0,018	0,060	0,19	0,72
	expérimentale	0,018	0,065	0,20	0,7
λ_{mn}	théorique	415	130	37,5	8,7
	expérimentale	415	131	38	9 (?)

Nous avons également opéré par voie potentiométrique (voir la fig. 5 pour $a = 0,01$ N). Cela nous a permis de vérifier les formules donnant le pH, mais le plus intéressant est l'absence de toute inflexion ou accident quelconque pour la valeur de ξ correspondant au minimum de conductivité: il n'y a pas trace d'acide fort, le mécanisme précédemment décrit s'en trouve vérifié. La courbe du pH ne présente pas plus de singularité pour $\xi = \xi_{mn}$

que la courbe $\lambda_a(\xi)$ donnant la part de conductivité revenant à l'acide libre: ξ_{mn} est seulement l'abscisse du point de $\lambda_a(\xi)$ où la pente de la tangente vaut

$$-a(\Lambda'_A + \Lambda'_B).$$

En définitive, l'expérience vérifie la théorie à mieux que 2% près dans l'ensemble.

V. — Conclusion. Acides forts et acides faibles.

Pour comparer les courbes de dosage conductimétrique des divers acides, forts ou faibles, nous avons adopté pour coordonnées:

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi = \text{degré d'avancement de la réaction.} \\ \frac{\lambda}{\lambda_e} = \text{rapport de la conductivité du mélange acide-sel à la conductivité du sel pur en fin de neutralisation.} \end{array} \right.$$

Il est clair que toutes les courbes de neutralisation convergent vers le point (1,1) et que la droite du sel se confond avec la première bissectrice, si l'on néglige du moins la variation des quantités Λ'_i avec la force ionique.

A. — Courbe de neutralisation.

Un tel changement d'ordonnée revient à modifier l'échelle du graphique; les courbes donnant $\frac{\lambda}{\lambda_e}$ en fonction du degré d'avancement de la réaction sont des hyperboles dérivant très simplement des courbes $\lambda_1(\xi)$ correspondantes. Mais, et c'est là l'intérêt de la transformation, les nouvelles courbes de neutralisation ne dépendent que de deux paramètres:

$$\omega = \frac{K}{a} \quad \text{et} \quad m = \frac{\Lambda_A + \Lambda_B}{\Lambda_A + \Lambda_H}$$

Le second, compris généralement entre 0,20 et 0,33 n'a qu'une faible influence; le premier, par contre, a une importance essentielle; il varie d'ailleurs de 0 à l'infini.

Ainsi donc, la force et la concentration de l'acide n'interviennent pas directement sur la forme de la courbe. Seul compte le rapport $\frac{K}{a}$; cela se comprend en considérant le degré de dissociation, qui est fonction de $\frac{K}{a}$ seul, lui aussi.

L'expression précise de $\frac{\lambda}{\lambda_e}(\xi)$, ainsi que les valeurs des éléments caractéristiques de l'hyperbole sont ras-

semblées ci-dessous :

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_e}(\xi) = \frac{1}{2m} \cdot [-\omega + (2m-1)\xi + \sqrt{(\xi-\omega)^2 + 4\omega}]$$

$$\text{Asymptotes: } \begin{cases} \frac{\lambda'_1}{\lambda_e} = \xi - \frac{\omega}{m} \\ \frac{\lambda''_1}{\lambda_e} = \frac{m-1}{m} \cdot \xi \end{cases}$$

$$\text{Conductivité initiale: } \frac{\lambda_0}{\lambda_e} = \frac{1}{2m} \cdot [-\omega + \sqrt{\omega^2 + 4\omega}]$$

$$\text{Minimum de conductivité: } \begin{cases} \xi_{\min} = \omega + (1-2m) \cdot \sqrt{\frac{\omega}{m(1-m)}} \\ \frac{\lambda_{\min}}{\lambda_e} = -\omega \frac{1-m}{m} + 2\sqrt{\frac{1-m}{m} \cdot \omega} \end{cases}$$

B. — Passage des acides faibles aux acides forts.

1) Forme de la courbe.

Pour les acides faibles, l'hyperbole se confond progressivement avec la première bissectrice, qui est parallèle à l'une de ses asymptotes et qui joue ici le rôle de « droite du sel ». Nous avons déjà calculé la valeur limite, $\xi_{\min}$, au-dessus de laquelle la courbe pouvait être remplacée par cette droite avec une erreur inférieure à 1 %. Cette valeur limite est essentiellement fonction croissante du paramètre ω .

ω	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
$\xi_{\min}$	0,05	0,16	0,42	0,79	0,96	1

L'abscisse du minimum de conductivité est également fonction croissante du paramètre ω , d'après la formule précédemment indiquée. Il existe une valeur particulière de ω , soit ω_0 , telle que l'on ait $\xi_{\min} = 1$, à savoir

$$\omega_0 = \frac{m}{1-m} \sim 0,25 \text{ à } 0,5$$

Au delà de cette valeur de ω , le minimum de conductivité se place en dehors de la section utile de l'hyperbole; il est en quelque sorte virtuel et c'est le point anguleux d'équivalence qui constitue le minimum réel absolu. La courbe prend alors la forme d'un V, mais diffère de celle des acides forts sur deux points :

- la branche de gauche est incurvée,
- la conductivité initiale $\frac{\lambda_0}{\lambda_e}$ est plus faible.

2) Passage des acides faibles aux acides forts.

Quand ω continue à croître, et dans la mesure où les lois des équilibres s'appliquent encore à des acides dilués tels que les acides chloracétiques, la courbe de neutralisation s'identifie progressivement à celle des acides forts :

D'une part la limite de $\frac{\lambda_0}{\lambda_e}$ n'est autre que $\frac{1}{m}$, valeur correspondant aux acides forts. De l'autre, l'une des asymptotes reste fixe $\left(\frac{\lambda''}{\lambda_e} = \frac{m-1}{m} \cdot \xi\right)$ tandis que l'autre s'éloigne à l'infini tout en restant parallèle à la première bissectrice $\left(\frac{\lambda'}{\lambda_e} = \xi - \frac{\omega}{m}\right)$; la portion utile de l'hyperbole se confond alors avec la droite $\frac{\lambda}{\lambda_e}(\xi) = \frac{m-1}{m} \cdot \xi + \frac{1}{m}$.

Le calcul conduit d'ailleurs au même résultat : si ω est très grand, ξ^2 est négligeable vis-à-vis de ω , $\omega\xi$ et ω^2 . On peut vérifier que cette droite constitue la partie descendante de la courbe de neutralisation d'un acide fort.

C. — Vérification expérimentale.

Seul compte le rapport $\omega = \frac{K}{a}$. Nous avons cependant fait varier séparément K et a , pour mieux vérifier les calculs théoriques précédents. Les expériences ont porté sur les solutions suivantes :

acide acétique	M	$K = 1,81 \cdot 10^{-5}$
acide acétique	0,1 M	$K = 1,81 \cdot 10^{-5}$
acide acétique	0,01 M	$K = 1,81 \cdot 10^{-5}$
acide acétique	0,001 M	$K = 1,81 \cdot 10^{-5}$
acide monochloracétique	0,1 M	$K = 1,75 \cdot 10^{-3}$
acide monochloracétique	0,01 M	$K = 1,75 \cdot 10^{-3}$
acide monochloracétique	0,001 M	$K = 1,75 \cdot 10^{-3}$
acide trichloracétique	0,1 M	$K = 3 \cdot 10^{-1}$

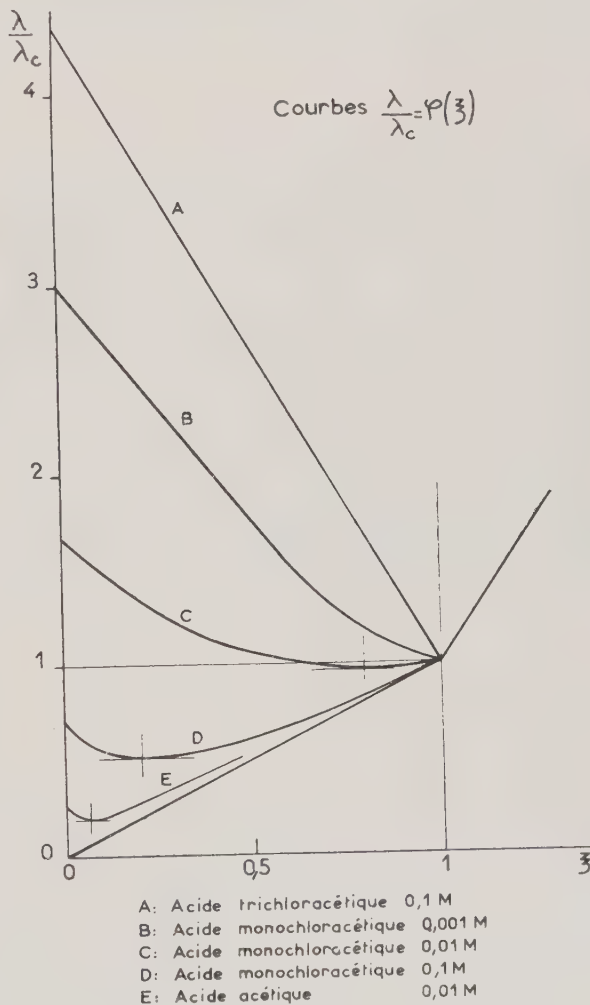


Fig. 7.

Ces acides ont été choisis en partie parce que le paramètre m a sensiblement la même valeur dans tous les cas. La figure 7 met en évidence la variation régulière des courbes représentatives avec le paramètre $\omega = \frac{K}{a}$.

Il faut noter que l'acide trichloracétique 0,1 M a une courbe ressemblant à celle des acides forts, mais avec une conductivité équivalente du trichloracétate de sodium à diverses concentrations, notamment 0,1 M.

TABLEAU VIII

	Acide acétique		Acide monochloracétique			Acide trichloracétique
	0,1 M	0,01 M	0,1 M	0,01 M	0,001 M	0,1 M
$\omega = \frac{K}{a}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-1}$	1,75	3
$m = \frac{\Lambda_A + \Lambda_H}{\Lambda_A + \Lambda_B}$	0,19	0,19	0,19	0,21	0,23	0,2
$\frac{\lambda_o}{\lambda_e}$ { mesurée	0,07	0,20	0,65	1,6	3	4,3
{ calculée	0,07	0,19	0,65	1,62	3,3	4
ξ_{nn} { mesurée	0,018	0,065	0,21	0,75	1	1
{ calculée	0,020	0,060	0,22	0,77	3,5	3,8
$\frac{\lambda_{mn}}{\lambda_e}$ { mesurée	0,058	0,16	0,49	0,95		
{ calculée	0,056	0,16	0,48	0,96		

une valeur insuffisante de $\frac{\lambda_o}{\lambda_e}$: 4,3 au lieu de 5,15. On

retrouve bien que le coefficient de dissociation α est de 0,8 environ en solution décimolaire, ce qui entraîne pour K une valeur approximative de $3 \cdot 10^{-4}$. Il serait illusoire de chercher une plus grande précision, car l'acide trichloracétique ne suit qu'imparfaitement les lois des électrolytes faibles. Il en est d'ailleurs de même pour l'acide monochloracétique millimolaire. On voit en tous cas par comparaison avec les courbes correspondant aux dilutions 0,1 M et 0,01 M qu'un même acide peut présenter des diagrammes de dosage conductimétrique très différents selon sa concentration.

Le tableau VIII rassemble les valeurs des éléments caractéristiques des diverses courbes, calculées en fonction de ω et m . La comparaison des valeurs théoriques avec les résultats expérimentaux constitue une vérification satisfaisante de nos calculs.

Indiquons que la conductivité ionique équivalente de l'anion trichloracétique ne figure pas dans les tables de constantes. Nous l'avons déterminée en mesurant la con-

Conclusion.

Nous résumerons ce qui précède, tant sur le plan pratique que sur le plan théorique, en énonçant les deux conclusions suivantes :

1) Quand on dose conductimétriquement un acide faible par une base forte, la conductivité passe par un minimum qui n'a pas de signification physique simple. En particulier, cela ne signifie pas qu'il y ait un acide fort présent en faible teneur, car la courbe de pH ne présente aucune singularité. Il y a donc intérêt à combiner les dosages conductimétriques et potentiométriques.

2) La courbe se confond progressivement avec celle d'un acide fort quand augmente le produit de la dilution par la force de l'acide étudié. Tous les acides ont donc un comportement conductimétrique analogue; le cas des acides forts est un cas limite.

CHAPITRE II

Une nouvelle méthode de mesure des mobilités électrophorétiques,

S'appliquant indifféremment aux électrolytes et aux colloïdes, la méthode employée est fondée sur diverses expériences d'électrophorèse du Professeur JOLIBOIS. La mobilité d'un ion ou d'une particule électrisée quelconque se mesure en observant le déplacement d'une surface de discontinuité qui lui est liée, mais il n'y a ni gel, ni solution indicatrice et le champ agissant est à chaque instant exactement connu. La méthode est simple, rapide et assez précise (erreur relative 2 à 3 %) pour la plupart des applications, mais elle exige l'emploi de tensions continues de l'ordre de plusieurs milliers de volts.

Introduction.

La nécessité d'une comparaison entre les colloïdes négatifs et les acides nous a amenés à étudier une méthode de mesure des mobilités électrophorétiques qui soit applicable indifféremment aux électrolytes et aux colloïdes.

Les méthodes classiques se répartissent en deux groupes :

a) La mesure directe de la vitesse dans un champ connu (10, 11, 12, 13, 14).

b) Le calcul à partir de la conductivité et des nombres de transport, ces derniers pouvant être déterminés soit chimiquement, soit par observation d'une frontière mobile (15, 16).

Dans l'ensemble, les mesures directes ont donné des résultats décevants par suite d'une évaluation inexacte du champ agissant et leur intérêt est surtout d'ordre historique. Quant à la détermination indirecte à partir des nombres de transport, elle est susceptible d'une grande précision, mais au prix de beaucoup de temps et de soins, que ce soit par la méthode de HITTORF ou celle de MAC INNES. La première exige une bonne connaissance des processus anodiques et cathodiques, ce qui n'est pas toujours le cas; celle de MAC INNES, longue et coûteuse, nécessite la présence de solutions indicatrices, introduisant ainsi une complication supplémentaire, donc une source d'erreurs.

Ces méthodes complexes, d'autre part, conviennent mal à l'étude du comportement d'électrolytes comportant plusieurs groupes ionisables de forces différentes, tels que l'acide orthophosphorique. Elles ne s'appliquent pas directement non plus au cas des mélanges, et font alors intervenir des notions expérimentalement délicates, telles que la conductivité molaire partielle d'un constituant dans un mélange.

Si nous envisageons maintenant le cas des solutions colloïdales, la méthode des nombres de transport est difficilement applicable, faute de bien connaître la structure du sol et la composition du liquide intermicellaire.

Par contre, l'observation directe du déplacement est facile: aux procédés habituels s'ajoutent les possibilités offertes par l'effet TYNDALL. Les ménisques subissent des déformations au voisinage des parois, ce qui limite la précision des mesures, mais la principale cause d'erreur

reste l'évaluation inexacte du champ électrique, comme d'ailleurs pour la méthode microscopique dont nous ne parlerons pas. Les expérimentateurs tournent généralement la difficulté en s'arrangeant pour que la conductivité soit la même dans toute l'étendue de la colonne liquide: il suffit par exemple d'ajouter au sol un milieu tampon nettement plus conducteur. Cela ne présente souvent aucun inconvénient: ainsi on ne peut guère étudier l'électrophorèse des protéines qu'en fixant le pH. Dans d'autres cas, les résultats sont faussés notablement et il est plus satisfaisant d'opérer sur un sol pur: c'est aussi une possibilité intéressante de la méthode employée à l'Ecole des Mines.

Cette méthode, que nous allons maintenant décrire, est fondée sur les expériences d'électrophorèse du Professeur JOLIBOIS. Elle a été appliquée avec succès aux électrolytes forts par son élève Jacques CLÉRIN; nous en avons augmenté la précision et étendu le domaine d'application en y incluant les colloïdes, les électrolytes faibles ou à dissociations successives, les mélanges (17, 18, 19).

I. — La méthode des sondes: Principes Généraux.

Comme dans la méthode de LODGE, l'étude de la mobilité d'un ion ou d'une particule électrisée quelconque se fait en observant le déplacement d'une surface de discontinuité qui lui est liée, mais il n'y a ni gel, ni solution indicatrice: un régulateur électronique maintient le courant constant et des sondes en platine permettent de connaître le potentiel à chaque instant en un certain nombre de points du tube d'électrophorèse. Nous verrons que l'on détermine ainsi à 1 % près environ le champ constant sous lequel se déplace la surface frontière, et qu'on repère facilement son passage devant chaque sonde par une discontinuité dans la courbe donnant la différence de potentiel entre deux sondes en fonction du temps.

Décrivons ici la méthode sur deux exemples types, l'acide chlorhydrique et le sulfure d'arsenic colloïdal pur, réservant pour le paragraphe V l'étude détaillée du domaine d'application.

A. Acide chlorhydrique.

Les phénomènes anodiques sont plus ou moins complexes selon la concentration de la solution ou la densité de courant, mais de toutes façons, l'électrolyse d'un acide fort entre électrodes inattaquables conduit toujours, à la cathode, à la formation d'une couche d'eau pure, puisque les anions s'écartent de cette zone sous l'action du champ électrique. Tout cela ne fait que préciser certains aspects de l'effet Hittorf mais si nous supposons de plus que l'électrolyse a lieu dans un milieu parfaitement calme, le résultat précédent est susceptible d'une expression quantitative fort simple :

L'expérience se déroulant dans un tube en U bien vertical, il apparaît dans la branche cathodique une surface de discontinuité mobile à la vitesse de l'anion et séparant du reste du tube une zone cathodique d'eau pure.

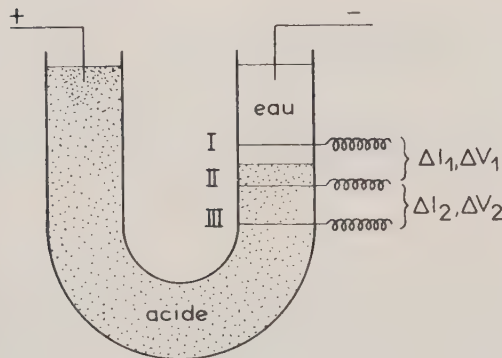


Fig. 8.

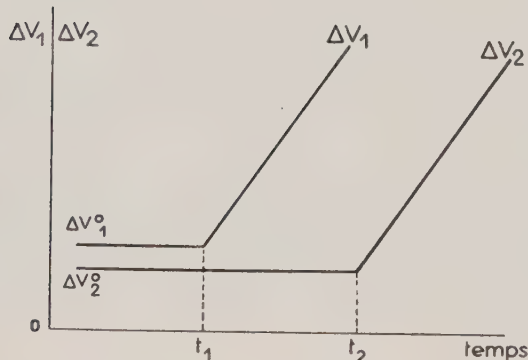


Fig. 9.

Déterminer la mobilité de l'anion revient donc à mesurer la vitesse de déplacement de cette frontière mobile dans un champ électrique constant et connu. L'électrolyse se fait à intensité constante dans un tube en U, muni à la branche anodique de trois sondes en platine dont les distances ont été préalablement mesurées à la machine à diviser. Les différences de potentiel ΔV_1 et ΔV_2 entre les sondes I et II d'une part, II et III de l'autre, sont enregistrées en fonction du temps à l'aide de voltmètres électrostatiques sensibles. Tant que la frontière mobile n'a pas atteint la première sonde, ΔV_1 reste constant, puisqu'il en est de même du courant et de la composition de la colonne liquide entre les sondes I et II; l'instant de son passage est repéré par un coude brusque dans la courbe de ΔV_1 en fonction du temps. Le même phénomène se reproduit pour ΔV_2 au moment du passage de la frontière mobile devant la deuxième sonde. Le champ agissant est constant dans le sein de l'acide puisque la concentration et le courant le sont aussi, et on le calcule d'après la valeur initiale de ΔV_1 . Tous les éléments néces-

saires à la détermination de la mobilité sont ainsi facilement accessibles.

Diverses corrections sont néanmoins nécessaires, nous les indiquons au paragraphe III, à propos du « calcul de la mobilité ».

B. Sulfure d'arsenic colloïdal.

La méthode s'applique immédiatement aux colloïdes, émulsions ou suspensions, bref à tout système dispersé, à condition que les « ions antagonistes » soient seuls présents dans le liquide intergranulaire. Il en est ainsi des sols de sulfure d'arsenic purs, c'est-à-dire ne comprenant que des ions H^+ et des micelles chargées négativement, à l'exclusion de tous anions autres que les ions hydroxyles provenant de la dissociation de l'eau.

Le principe est toujours de maintenir un courant constant et de mesurer le champ à l'aide de sondes en platine; l'influence éventuelle de la grosseur et de la forme d'une particule colloïdale sur sa mobilité est assez faible pour que le déplacement électrophorétique des colloïdes ait lieu par plans parallèles, avec une surface de séparation nette entre le sol de composition fixe et une couche d'eau pure, cathodique dans le cas du sulfure d'arsenic. On peut, grâce aux sondes, vérifier la constance du champ électrique dans la colonne de colloïde et repérer le passage de la frontière mobile, car le sol de As_2S_3 a une conductivité tout à fait notable. La mesure se fait donc de la même façon pour un acide fort ou pour un colloïde négatif, mais dans ce dernier cas, il vaut mieux suivre le déplacement de la surface de discontinuité par application de l'effet Tyndall: cette méthode est plus directe et plus reposante pour l'expérimentateur qui note seulement quelques valeurs intéressantes de ΔV_1 et ΔV_2 .

Conclusion.

En résumé, la « méthode des sondes » s'applique, sauf exceptions, à tout système dispersé dont toutes les particules d'un même signe ont même mobilité. Elle consiste essentiellement :

1° à maintenir constant le courant d'électrolyse, donc le champ agissant, ce dernier étant mesuré à l'aide de deux sondes placées à des distances connues.

2° à suivre le déplacement d'une surface ayant la mobilité de la particule étudiée et séparant une couche d'eau pure du reste de la solution.

Remarque essentielle.

Pour que la mesure soit rapide, il faut que la vitesse des particules étudiées soit assez grande, c'est-à-dire que le champ atteigne, en pratique, au moins 10 V/cm dans la colonne d'électrolyte ou de colloïde. Comme presque toute la chute de potentiel se concentre dans la colonne d'eau, la tension aux bornes du tube d'électrophorèse est très élevée; elle dépasse souvent 3 000 V, ce qui exige un générateur spécialement conçu.

Mais l'utilisation d'un champ agissant élevé ne présente pas qu'un intérêt pratique. C'est surtout une nécessité théorique: chaque surface frontière est en effet le siège de phénomènes de diffusion, qui viennent perturber l'électrophorèse, et que l'on ne peut négliger que si les forces de diffusion sont, elles-mêmes, négligeables devant les forces électriques.

L'utilisation de différences de potentiel élevées simplifie donc l'étude de l'électrophorèse en éliminant les phénomènes de diffusion.

Ces considérations sont d'autant plus importantes que la particule étudiée diffuse plus facilement. L'emploi d'un champ élevé s'impose donc avec plus d'acuité pour les

ions que pour les micelles colloïdales. C'est ainsi que nos expériences sont aisément reproductibles dans tous les cas, si l'on dispose d'une tension continue de plusieurs kilovolts régulée en intensité; par contre, tout essai sous 110 ou 220 volts échouera nécessairement dans le domaine des électrolytes, tout simplement parce que les forces de diffusion ne seront plus négligeables devant les forces électriques. On sait d'ailleurs quelle somme de précautions conditionne l'existence d'une frontière mobile correcte dans la méthode de Mac INNES; c'est l'emploi des hautes tensions qui a permis au Professeur JOLIBOIS et à ses élèves d'obtenir sans difficulté des surfaces nettes quelle que soit la substance soumise à électrophorèse.

II. — Appareillage et mode opératoire.

L'appareillage comporte un générateur de courant continu haute tension, un régulateur électronique d'intensité, le tube d'électrophorèse et les instruments de mesure.

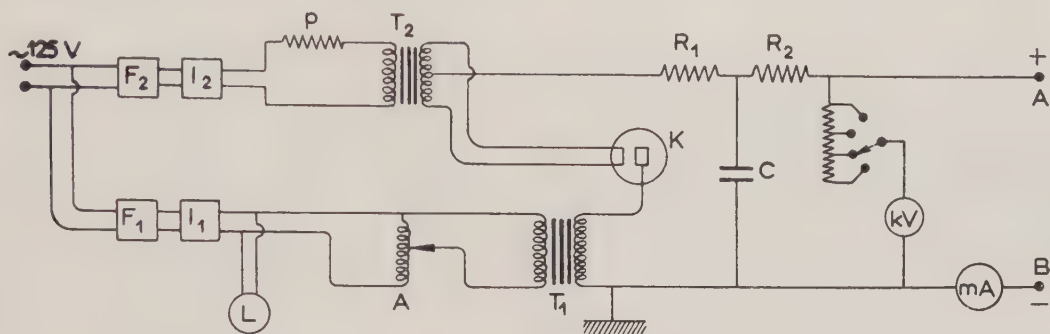


Fig. 10. — Le générateur continu à haute tension.

- T_1 = Transformateur haute tension 6 000 V-10 mA.
- A = Autotransformateur à curseur 0-125 V.
- K = Kénotron (tension inverse maxima supérieure à 12 000 V).
- T_2 = Transformateur de chauffage.
- C = Condensateur de 1 μ F (T.S. 10 000 V).
- I_1, I_2 = Interrupteurs bipolaires.
- F_1, F_2 = Fusibles.
- L = Lampe témoin pour la haute tension.

A. Le générateur de courant continu.

Le courant est toujours de l'ordre du milliampère, mais la forte résistance de la « couche d'eau » exige plusieurs milliers de volts en fin d'expérience et nous faisons donc appel au redressement par Kénotron d'une tension alternative convenable.

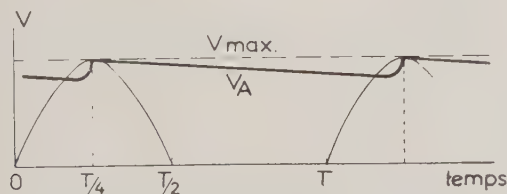


Fig. 11. — Forme de courant redressé.

Diverses raisons, à la fois théoriques et pratiques, ont fait adopter le montage simple, représenté schématiquement par la figure 10. Une seule alternance est redressée, mais une cellule de filtrage capacitive réduit à moins de 1 % les oscillations de tension à la sortie du générateur; la figure 11 indique la forme de la tension ainsi obtenue.

La tension efficace est ainsi pratiquement confondue avec la tension moyenne qui, seule, importe dans les questions électrochimiques: cela permet d'utiliser indifféremment les voltmètres électrostatiques ou les appareils à cadre. Dans ce dernier cas, le voltmètre doit naturellement être placé avant le milliampèremètre.

Le transformateur haute tension est précédé d'un auto-transformateur à curseur permettant de régler la tension continue à la sortie du générateur.

B. Le régulateur d'intensité.

Cet appareil a pour objet de maintenir constante l'intensité du courant, malgré les irrégularités possibles du secteur et surtout malgré les variations de résistance du tube en cours d'expérience. Un dispositif entièrement automatique est actuellement en cours de mise au point. Décrivons ici le système semi-automatique inventé par Jacques CLERIN et que nous avons utilisé tel quel (18).

Il s'agit essentiellement d'une penthode saturée (HP 4 100) à forte résistance interne dont nous donnons ci-dessous les courbes caractéristiques: courant anodique en fonction de la tension anodique pour différentes polarisations de la grille de commande, la tension de la grille écran étant fixe (fig. 12).

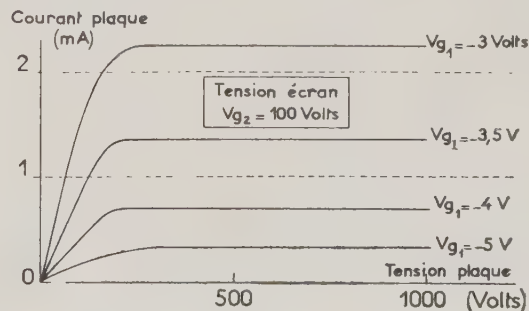


Fig. 12.

Si la tension plaque est maintenue entre 200 et 1 000 V, le courant plaque ne dépend à tension écran fixe que de

la polarisation de la grille de commande, ce qui permet de régler l'intensité à la valeur désirée: il suffit de modifier la polarisation négative de la grille. Celle-ci est reliée au curseur d'une résistance variable en série avec la cathode, ainsi que l'indique la figure 13. Ce dispositif permet un réglage facile de la tension grille, mais il complète aussi l'effet régulateur de la penthode: si le courant tend à baisser, le potentiel de la grille s'élève légèrement et le courant plaque tend à augmenter.

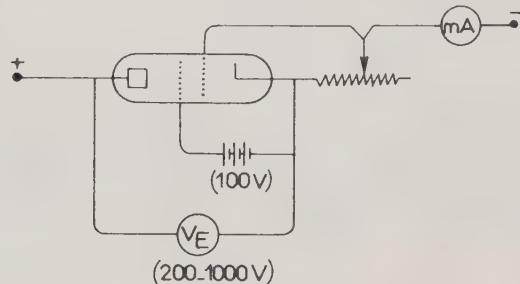


Fig. 13.

L'excellence de ce dispositif peut être démontrée par le calcul; en tout cas, l'expérience prouve que le courant ne varie que de 0,5 % quand on shunte par un fil de cuivre un tube plein d'eau distillée! L'élément délicat de ce montage est la résistance cathodique variable dont le contact glissant doit être parfait; en pratique, le mieux est de mettre en série des résistances à plots de l'A.O.I.P. dont la somme peut varier de 0 à 1 mégohm par 10 ohms.

C. Le tube d'électrophorèse.

Nous utilisons des tubes différents selon la quantité de liquide disponible ou sa conductivité. Le modèle le plus courant est constitué par un tube en U de 10 mm de diamètre intérieur exigeant à peu près 40 cm³ de liquide et muni de trois sondes de platine poli en fil de 3/10 placées à environ 30 mm les unes des autres, la première étant à 40 mm du haut du tube. Une tubulure annexe permet le remplissage par le bas. Le tout est maintenu par des colliers à ressorts sur une plaque d'ébonite; les fils des sondes aboutissent à des bornes fixées dans l'ébonite et les jonctions avec les appareils de mesure se font par fiches bananes.

a) Electrodes.

Les électrodes sont de simples colliers de platine à la surface du liquide: il ne convient pas d'utiliser des électrodes plongeantes, fils ou plaques, car la partie supérieure de la colonne liquide ne serait pas électrolysée et la diffusion qui en résulterait pourrait perturber l'expérience. Le remplacement de ces électrodes plongeantes par une grille de platine à la surface du liquide n'a pas donné de bons résultats: la répartition des lignes de courant est plus régulière et la totalité de la colonne est électrolysée, mais les phénomènes de capillarité empêchent les gaz formés de s'échapper. Tous ces inconvénients sont évités par l'emploi d'un simple anneau de platine, placé juste au-dessous de la surface libre.

Ce dispositif présente un gros avantage dans le cas des systèmes dispersés: la mise en évidence de la surface frontière par effet Tyndall exige un éclairage intense par un pinceau lumineux dirigé de haut en bas selon l'axe du tube. Le ménisque formé par le liquide doit donc posséder des qualités optiques acceptables ce qui exige une électrode circulaire. Il suffit de remplir plus ou moins le tube pour agir sur la courbure du ménisque et faire ainsi converger le pinceau lumineux au point voulu, par exemple sur une sonde. La modification du foyer de convergence en cours d'expérience s'opère par un déplacement

convenable de la source lumineuse. Celle-ci se compose d'une lampe à filament « ponctuel » de 100 W (lampe de cinéma pour lecture de la bande sonore), munie d'un système optique de condensation et d'un dispositif de refroidissement à air comprimé.

b) Choix du tube.

On peut s'écarter du type courant précédemment décrit; chaque modèle doit s'adapter au but particulier poursuivi, en respectant pourtant quelques règles.

Le tube doit être assez long par rapport à sa section pour que les phénomènes qui se produisent aux électrodes ne perturbent pas l'électrophorèse: en particulier les lignes de force du champ, qui se confondent d'ailleurs avec les lignes de courant, convergent sur l'électrode; or il faut qu'elles soient bien parallèles à l'axe du tube au niveau des sondes, sinon les surfaces équipotentielles ne seraient pas naturellement planes et se déformeraient pour pouvoir comprendre les sondes qui sont elles-mêmes des diamètres du tube. (Une sonde étant métallique, c'est-à-dire fortement conductrice, est nécessairement au même potentiel en tout point).

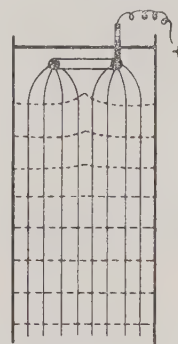


Fig. 14.

Quant à la section du tube, il semble souhaitable de la choisir aussi grande que possible pour réduire l'influence des parois qui freinent le déplacement de la surface frontière et donnent lieu à des phénomènes d'électroosmose gênants. Il n'en est rien, car il faut tenir compte des nécessités d'évacuation de la chaleur dégagée dans le tube par effet Joule: à conductivité et champ constants, la puissance dissipée croît comme le carré du rayon du tube, alors que la surface d'échange avec l'extérieur varie seulement comme le rayon. La différence de température, donc de vitesse des ions, entre l'axe du tube et les parois augmente par conséquent avec le rayon, en principe proportionnellement à son carré. Ce phénomène, est d'ailleurs inévitable, mais dès qu'il atteint une ampleur notable, la mesure perd toute signification par suite de la courbure des surfaces équipotentielles et de la frontière mobile.

Il faut écarter pour la même raison tout essai de refroidissement extérieur du tube par circulation d'un fluide réfrigérant. Cela permettrait de faire des mesures sous un champ beaucoup plus élevé, mais nous avons dû y renoncer.

c) Sondes de mesure.

Il faut essentiellement qu'elles soient parallèles entre elles et bien perpendiculaires à l'axe du tube: cela est nécessaire pour définir leur distance avec précision et éviter toute déformation des surfaces équipotentielles qui sont pratiquement des plans perpendiculaires à l'axe, sauf au voisinage des électrodes.

On peut craindre que la seule présence d'une sonde très conductrice ne déforme les lignes de courant, en les canalisant, et il y a donc intérêt à utiliser un fil aussi fin que possible pour réduire la zone perturbée. Mais cela complique le travail du verrier et le non parallélisme

des sondes s'accroît, ce qui rend mal connues les distances Δl_1 et Δl_2 (on les mesure d'axe en axe à la machine à diviser après avoir rempli le tube d'un liquide ayant un indice de réfraction voisin de celui du verre, à savoir l'essence de térébenthine; les visées sont ainsi très nettes).

Nous avons, en définitive, utilisé un fil de 3/10 mm et vérifié, à l'aide de colloïdes ou d'électrolytes colorés, l'absence de toute déformation de la surface frontière au passage des sondes. Nous étudions néanmoins un dispositif nouveau évitant la présence de sondes et permettant cependant une mesure correcte des potentiels.

D. Appareils de mesure.

Seule la mesure des différences de potentiel ΔV_1 et ΔV_2 entre sondes est assez délicate :

Il faut éviter de dériver une partie du courant, si petite soit-elle, car cela modifierait le champ et fausserait par polarisation des sondes la mesure de la valeur initiale de ΔV_1 qui sert à calculer le champ agissant. De telles nécessités excluent l'emploi d'un appareil électromagnétique, et même de la plupart des voltmètres électroniques seuls les électromètres conviennent parfaitement. Pour couvrir toute la gamme des tensions utiles, nous disposons d'un appareil à quadrants Beaudoin et de deux voltmètres électrostatiques Hartmann et Braun; un contacteur à godets de mercure noyés dans la paraffine permet les connections voulues. L'électromètre Beaudoin est monté hétérostatiquement, l'une des paires de quadrants est à la terre, l'autre à un potentiel fixe mais réglable qui commande la sensibilité (ici 0 — 30 V) et l'aiguille est reliée à l'une des sondes, l'autre sonde étant également à la terre; les lectures se font sur une règle graduée en verre dépoli, par la méthode de Pogendorf, après étalonnage préalable. Les voltmètres Hartmann Braun couvrent respectivement les gammes 10 — 150 V et 90 — 1 200 V.

E. Mode opératoire.

La mise en service est très simple: après remplissage du tube d'électrophorèse et mise sous tension des divers filaments, on met en marche le générateur en réglant l'intensité par la résistance cathodique du régulateur; il suffit dès lors de maintenir la tension plaque entre 200 et 800 V à l'aide de l'autotransformateur de commande.

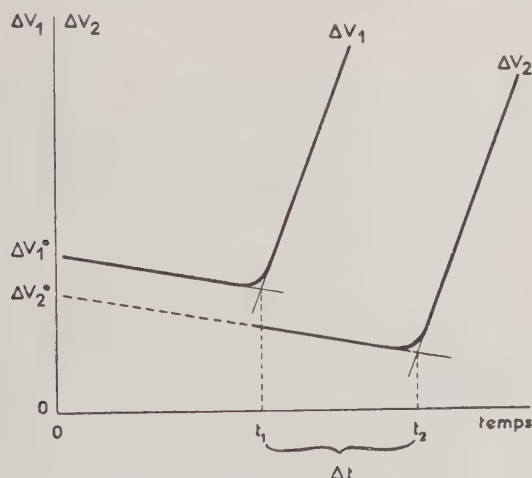


Fig. 15.

Les courbes donnant ΔV_1 et ΔV_2 en fonction du temps sont tracées soigneusement sur papier millimétré: le temps est repéré au moyen d'un chronomètre à 1/10^e de seconde près et on construit les courbes point par point. Il n'y a pas, à strictement parler, de point anguleux: on observe seulement une variation rapide de la pente quand la

surface mobile passe devant une sonde, mais comme les courbes de ΔV_1 et ΔV_2 sont à peu près parallèles, le temps Δt nécessaire à la surface pour aller de la première à la deuxième sonde s'obtient néanmoins avec précision par des tracés de tangentes. Toute expérience qui ne présente pas ce parallélisme est à rejeter.

La température est notée à 0,1° C près au début de chaque expérience, ainsi que la valeur constante de l'intensité utilisée. Il est prudent de vérifier très souvent l'étalonnage de l'électromètre et surtout la fidélité de son zéro.

Dans le cas des colloïdes, émulsions ou suspensions, on repère également par voie optique le passage de la surface mobile devant les sondes. Il suffit de profiter de l'effet Tyndall par un éclairage axial intense: la couche d'eau, optiquement vide, est sombre, tandis que la colonne de colloïde se détache nettement sur le fond noir de la plaque d'ébonite qui constitue le support du tube; les erreurs de parallaxe sont éliminées en observant le déplacement à l'aide d'une petite lunette. On peut aussi examiner facilement par ce moyen les déformations de la surface au cours de l'expérience; elles sont négligeables, si l'on dispose bien les électrodes à la surface du liquide et si on évite les élévations de température exagérées.

III. — Calcul de la mobilité.

A. Principe.

Les distances Δl_1 et Δl_2 des sondes sont connues une fois pour toutes à environ 0,1 mm près soit 0,3 %; le temps Δt_1 mis par la surface mobile pour parcourir Δl_1 est déterminé comme nous l'avons indiqué au § II. Le champ agissant $\bar{E}$ s'obtient en divisant par Δl_1 la valeur de ΔV_1 à l'instant t_1 ou par Δl_2 celle de ΔV_2 à l'instant t_2 . D'où la mobilité

$$U_0 = \frac{\Delta l_1^2}{\Delta t_1 \cdot \Delta V_1} = \frac{\Delta l_1 \Delta l_2}{\Delta t_1 \cdot \Delta V_2}$$

On se ramène ensuite à la température de référence, généralement 25° C, par une correction connue, de l'ordre de 2 % par degré. En réalité, il faut encore tenir compte des variations de température et du fait que la « couche d'eau » est légèrement souillée d'électrolyte.

B. Évaluation du champ.

Il suffit de diviser par Δl_1 et Δl_2 les valeurs prises par ΔV_1 et ΔV_2 aux temps t_1 et t_2 respectivement: on a ainsi le champ agissant aux moments où la surface mobile passe devant les sondes I et II. Ces deux nombres doivent être sensiblement égaux, sinon l'expérience est à refaire; en général, $\frac{\Delta V_2}{\Delta l_2}$ est légèrement inférieur (de 1 ou 2 %) à $\frac{\Delta V_1}{\Delta l_1}$ par suite d'une élévation de conductivité due elle-même à un léger échauffement de la colonne liquide entre les temps t_1 et t_2 . On adopte naturellement pour E la moyenne de ces deux déterminations.

La présence des sondes introduit une erreur systématique: 2 sondes plongeant dans un liquide constituent une pile, dont la force électromotrice s'ajoute à la différence de potentiel ΔV à mesurer: Nous avons vérifié que cette f_{em} ne dépasse pas 100 mV tant que les deux sondes plongent dans le même liquide.

C. Évaluation de la température moyenne.

La température initiale, θ^0 avant passage du courant, est déterminée à 0,1° C près en plaçant un thermomètre à mercure dans la branche où il n'y a pas de sondes. On

en déduit les températures de l'électrolyte ou du colloïde aux instants t_1 et t_2 où la surface passe devant les sondes I et II, en remarquant que les « paliers horizontaux » des courbes donnant ΔV_1 et ΔV_2 présentent en réalité une légère pente, liée à l'échauffement de la colonne liquide. La variation relative de ΔV_1 ou ΔV_2 donne ainsi, à chaque instant, l'élévation de température par rapport à θ_0 , si du moins le coefficient $\frac{1}{\lambda} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \theta} \right)^{25}$ est connu préalablement; il est toujours voisin de 2 %, nous l'avons dit.

Une telle méthode revient à utiliser comme corps thermométrique une colonne liquide de forme géométrique et de composition invariables. Si on avait voulu placer un thermomètre dans la branche munie de sondes, il aurait perturbé l'électrophorèse; il était d'autre part impossible pour des raisons d'isolement électrique, de calculer la température à partir de la résistance des sondes de platine elles-mêmes.

D. Correction « de couche d'eau ».

Nous pouvons maintenant calculer la mobilité de la surface à 25° C, mais elle n'est identique à celle de l'ion ou du colloïde que s'il s'est bien formé une couche *totallement* exempte du corps étudié. Supposons par exemple que nous électrolysions un acide fort de concentration η ; la couche d'eau qui apparaît à la cathode est en réalité une solution beaucoup plus diluée, de concentration η' . Cela est surtout dû au fait qu'une faible partie de l'électrolyte reste attachée aux parois et que le milieu n'est jamais idéalement calme. Ce phénomène est heureusement assez limité et la couche d'eau se purifie continuellement, car les ions retardaires se trouvent dans un champ beaucoup plus élevé et tendent à rejoindre la surface mobile (*). Quoi qu'il en soit :

La concentration parasite η' varie dans le même sens que η , le rapport η'/η tendant vers 1 avec la dilution et l'augmentation du champ agissant.

En désignant par U la mobilité de la surface et u celle de l'ion, la correction nécessaire s'exprime par la formule

$$u = U \left(1 - \frac{\eta'}{\eta} \right)$$

Le nombre des ions ayant quitté par électrophorèse la branche du tube correspondante est en effet, pendant le temps t et en désignant par S la section et par E le champ :

$$n = EUtS(\eta - \eta') = EutS\eta$$

d'où la formule de correction indiquée ci-dessus.

Le rapport η'/η se déduit du diagramme : on peut admettre qu'il est égal au rapport $\frac{\lambda' - \lambda_0}{\lambda - \lambda_0}$ des conductivités spécifiques, λ_0 étant celle de l'eau distillée employée. Or, les égalités (**)

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\lambda}{\lambda'} &= 1 + \frac{t_2 - t_1}{\Delta V_1} \cdot \frac{d(\Delta V_1)}{dt} = 1 + \frac{t_2 - t_1}{\Delta V_1} \cdot \frac{d(\Delta V_2)}{dt} \\ \lambda &= \frac{\Delta l_1}{S} \cdot \frac{i}{\Delta V_1} = \frac{\Delta l_2}{S} \cdot \frac{i}{\Delta V_2} \end{aligned} \right.$$

(*) Cette purification croissante de la « couche d'eau » explique pourquoi ΔV_1 continue à croître au delà du temps t_2 . Dans la plupart des cas il n'est donc pas possible, pratiquement, d'utiliser un tube muni de deux sondes et de repérer t_1 et t_2 par la seule considération de ΔV_1 .

(**) Voir la thèse de J. CLÉRIN, Paris 1945, p. 22. Mais nous soulignons le fait que ces calculs reposent sur l'hypothèse implicite d'une dissociation totale.

permettent de calculer λ et λ' conductivités respectives de l'électrolyte étudié et de la « couche d'eau », en désignant par $\frac{d(\Delta V_1)}{dt}$ la pente de la partie inclinée des courbes.

On voit que la surface frontière va toujours plus vite que l'ion correspondant; la correction peut être très importante. Le cas des colloïdes, émulsions ou suspensions est identique.

Ce calcul suppose qu'il s'agit d'un électrolyte totalement dissocié, donc fort. En pratique, l'erreur commise en appliquant ce raisonnement à un électrolyte faible dépend de son degré de dissociation à la dilution considérée, généralement de l'ordre de 10^{-3} M : les acides chloracétiques dilués se comportent comme des acides forts à ce point de vue.

IV. — Précision de la méthode.

Pour calculer l'erreur, partons de la formule simplifiée

$$u = \frac{\Delta l_1^2}{\Delta V_1 \cdot \Delta t_1}$$

L'erreur relative sur Δl_1 est très faible, de l'ordre de 0,3 %; elle provient moins du diamètre des sondes que de leur non-parallélisme. L'erreur sur ΔV_1 , plus importante atteint 2 %, car il est difficile d'obtenir mieux d'un électromètre. Enfin l'arrondi des courbes donnant ΔV_1 ou ΔV_2 en fonction du temps fait que Δt_1 n'est guère connu qu'à 30 s près, soit en général à 2 % près.

Quant au terme correctif $\left(1 - \frac{\eta'}{\eta} \right)$, il n'introduit généralement pas d'erreur notable, le rapport $\frac{\eta'}{\eta}$ étant souvent voisin de 0,1 et connu à moins de 5 % près; Car :

$$\frac{\eta'}{\eta} = \frac{\Delta V_1}{\Delta V_1 + \Delta t_1 \cdot \frac{d(\Delta V_1)}{dt}} \sim \frac{\Delta V_1}{\Delta t_1 \cdot \frac{d(\Delta V_1)}{dt}}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \text{erreur relative sur } \Delta V_1 &: 2 \% \\ \text{erreur relative sur } \Delta t_1 &: 2 \% \\ \text{erreur relative sur } \frac{d(\Delta V_1)}{dt} &: 0,4 \% \end{aligned} \right.$$

L'erreur commise sur la pente de la partie inclinée de la courbe $\Delta V_1(t)$ dépend du nombre de pointés : si nous en utilisons deux, l'erreur est double de celle que l'on commet sur $\Delta V_1(t)$, soit 4 %; avec n pointés, permettant de calculer C_n^2 valeurs de cette pente, la moyenne est exacte à $(4/\sqrt{C_n^2})$ % près. En principe, nous disposons de 16 points expérimentaux d'où une erreur de 0,4 %.

L'erreur totale est donc inférieure à 5 %.

Il semble d'ailleurs que l'erreur soit généralement plus faible : quand nous répétons une même mesure plusieurs fois dans les mêmes conditions, l'écart des résultats n'excède presque jamais 2 à 3 %.

V. — Domaine d'application.

A. Électrophorèse des acides forts et des bases fortes.

Examinons seulement le cas d'un acide fort, en complétant l'exposé du § I; les résultats relatifs aux bases fortes sont strictement les mêmes, en intervertissant les phénomènes anodiques et cathodiques.

a) Mécanisme d'ensemble.

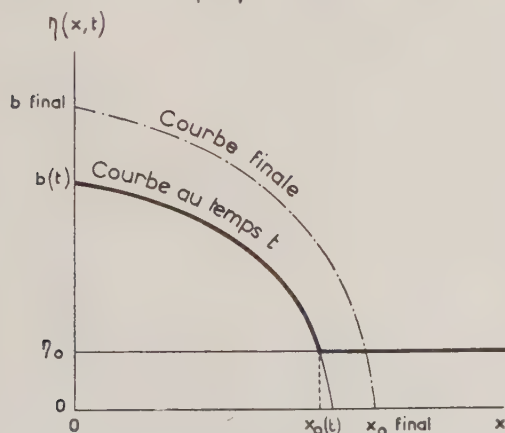
Nous avons montré comment il apparaît à la cathode une surface frontière mobile à la vitesse de l'anion et séparant une zone cathodique d'eau pure du reste du tube. La région moyenne a une composition fixe: si on considère une tranche d'épaisseur dx , il entre autant d'ions de chaque espèce par un côté qu'il en sort par l'autre. On vérifie d'ailleurs expérimentalement, à l'aide d'un tube muni de sondes, que le champ $\bar{E}_0$ est constant dans la zone médiane du tube, lors d'une électrophorèse à courant constant. A l'anode, il n'y a généralement pas de décharge de l'ion A^- mais de l'ion OH^- avec dégagement d'oxygène, tout au moins dans la majorité des cas qui nous intéressent, c'est-à-dire pour des dilutions de l'ordre de 10^{-3} M. Il en résulte alors un enrichissement de la zone avoisinant l'anode: le passage d'un faraday se traduit par la décharge d'un ion gramme OH^- provenant de la dissociation d'une molécule d'eau, ce qui crée un ion gramme H^+ . Une partie, soit N_H ion gramme remplace les ions H^+ qui sont partis par électrophorèse; le reste correspond aux ions A^- arrivés par électrophorèse au nombre de N_A : au total, la région anodique a gagné N_A molécule gramme d'acide AH .

b) Structure de l'accumulation anodique.

Cette question présente, en dehors de son intérêt théorique, une utilité pratique: il importe en effet de savoir si cette zone d'accumulation s'étend, ou non, assez loin pour perturber les phénomènes dans la région des sondes. Dans le cas où son extension ne serait pas négligeable, le tube d'expérience devrait avoir une longueur suffisante par rapport à son diamètre.

Soit η la concentration en acide, fonction de l'abscisse x comptée selon l'axe du tube, et η_0 la concentration initiale atteinte à la distance x_0 de l'électrode: $\eta_0 = \eta(x_0)$. Dans la zone à concentration variable, les forces de diffusion proportionnelles à $\text{grad} \eta$ équilibrent en tout point les forces électriques proportionnelles au champ $\bar{E}$, donc approximativement à $\frac{1}{\eta}$. L'équation différentielle $\frac{d\eta}{dx} = \frac{a^2}{2\eta}$ où a est une constante fonction de la charge des particules et de leur coefficient de diffusion, s'intègre aisément en:

$$\eta = \sqrt{b^2 - a^2 x}$$



La courbe représentative est une parabole d'axe Ox ayant son sommet au point

$$\left(x = \frac{b^2}{a^2}, \eta = 0\right)$$

La valeur de a est connue, la constante d'intégration b se calcule en écrivant que l'excès anodique d'acide par

rapport à η_0 n'est autre que l'acide disparu dans la branche cathodique par électrophorèse:

$$\int_0^{x_0} (\eta - \eta_0) S dx = S \cdot \int_0^{x_0} x \cdot d\eta = S \cdot \eta_0 \cdot \int_0^t u_{A^-} \cdot \bar{E}_0 \cdot dt$$

où $\begin{cases} S = \text{section du tube, supposée constante.} \\ u_{A^-} = \text{mobilité de l'anion } A^-, \\ E_0 = \text{champ électrique dans la zone médiane du tube.} \end{cases}$

La constante b se trouve ainsi calculable en fonction du temps par une équation du troisième degré:

$$2b^3 - 3\eta_0 b^2 + \left(\eta_0^3 - 3a^2\eta_0 \cdot \int_0^t u_{A^-} \cdot \bar{E}_0 dt\right) = 0$$

Sans résoudre cette équation, on vérifie que b est une fonction croissante du temps, comme il fallait s'y attendre: quand l'acide s'accumule à l'anode, la concentration au voisinage même de l'électrode s'accroît, ainsi que l'épaisseur de cette zone d'accumulation. La valeur finale de b s'obtient en écrivant que la totalité de l'acide initialement contenu dans le tube s'est concentré à l'anode:

$$S \cdot \int_0^{x_0} \eta \cdot dx = \text{Totalité de l'acide} = S \cdot l \cdot \eta_0$$

soit, en désignant par l la longueur du tube comptée suivant l'axe:

$$\begin{cases} b \text{ final} = \left(\frac{3}{2} \cdot l \eta_0\right)^{\frac{1}{3}} \cdot a^{\frac{2}{3}} \\ x_0 \text{ final} = \left(\frac{3}{2} l \eta_0\right)^{\frac{2}{3}} \cdot a^{-\frac{2}{3}} \end{cases}$$

Cette étude nous conduit essentiellement à deux résultats pratiques:

1) L'épaisseur de la zone d'accumulation est toujours très petite vis-à-vis de la longueur du tube, ce qui est dû à la faiblesse du coefficient de diffusion: le gradient de concentration doit être très grand en module pour équilibrer les forces électriques.

2) En fin d'expérience, la limite entre la zone acide et le reste du tube occupé par de l'eau pure est parfaitement nette: le gradient de concentration y est extrêmement grand, théoriquement infini d'après les calculs simplifiés précédents. Une telle conséquence est d'ailleurs physiquement évidente, puisque le champ est beaucoup plus intense dans l'eau que dans l'acide.

Il est aisé de vérifier expérimentalement ces propositions en utilisant un acide coloré, tel que l'acide picrique. On peut aussi employer un tube d'électrophorèse spécialement conçu pour permettre d'isoler le liquide entourant l'électrode en fin d'expérience, et vérifier, par des dosages, que tout l'acide initialement contenu dans le tube s'est bien rassemblé dans une zone anodique très réduite. Ces tubes ont été décrits par M. JOLIBOIS et fréquemment utilisés par ses élèves (20). Ils permettent d'éliminer l'influence perturbatrice de la pesanteur.

Tous les résultats précédents supposent que les bulles gazeuses dégagées par l'électrolyse ne viennent pas brasser le liquide anodique: il suffit pour cela de disposer l'anode à la surface même du liquide.

Remarque: il pourrait se faire que l'anion A^- se décharge lui-même. Dans ce cas, le passage d'un faraday entraîne pour le compartiment anodique la perte de N_H ion gramme A^- , en désignant par N_H le nombre de transport de l'ion H^+ dans l'acide AH et dans les conditions de l'expérience. Il ne se forme pas de couche d'eau, il apparaît seulement un gradient de concentration amenant à l'anode par diffusion le complément d'anions A^- . Cet appauvrissement en ions A^- modifierait d'ailleurs son potentiel de dépôt, au profit d'une décharge des ions OH^- . Quoi qu'il en soit, un tel cas ne peut qu'être exceptionnel pour les concentrations habituellement utilisées dans la méthode des sondes (de l'ordre de 10^{-3} M).

c) *Structure de la frontière mobile.*

Une véritable discontinuité de concentration est impossible, par suite des forces de diffusion qui seraient infinies. En réalité, la surface frontière est une zone de transition : la concentration en acide, décroît continuellement de la valeur n_0 à une valeur sensiblement nulle ou en tout cas très faible, qui caractérise la « couche d'eau ». Le gradient de concentration est tel que chaque partie de la zone de transition avance à la même vitesse $u_A \cdot E_0$, bien que le champ local E y soit plus grand que E_0 , puisque la concentration y est plus faible. Toute la zone de transition se déplace ainsi sans se déformer en une translation d'ensemble.

Les courbes donnant ΔV_1 et ΔV_2 en fonction du temps dans la méthode des sondes comportent donc des parties obliques se déduisant l'une de l'autre par simple translation, puisqu'il n'y a pas déformation de la zone de transition. Comme nous l'avons signalé, ces courbes ne présentent pas de points anguleux lors du passage de la frontière mobile devant les sondes, mais seulement un arrondi à très forte courbure : cela peut s'expliquer précisément par l'épaisseur de la zone de transition, mais nous pensons plutôt que des mouvements de convection locaux sont impossibles à éliminer totalement et jouent un rôle important.

Quoi qu'il en soit, cette zone de transition se termine très brusquement du côté cathodique, pour que le gradient de concentration puisse équilibrer l'excès de champ électrique $E - E_0$. La structure exacte de la frontière mobile est donc celle d'une zone de transition à gradient de concentration négatif très marqué : on peut donc, dans la méthode des sondes, parler légitimement d'une « surface frontière ».

d) *Stabilité de la surface frontière.*

La possibilité théorique d'existence d'une surface frontière ne suffit pas : le tube est en réalité le siège de mouvements de convection locaux dus essentiellement au dégagement de chaleur par effet Joule et à l'apparition sporadique de minuscules bulles gazeuses. Nous avons réduit l'influence de ces agents de perturbation en employant de faibles densités de courant et en désaérant préalablement l'eau distillée servant à préparer les solutions acides. Il faut néanmoins qu'un mécanisme régulateur puisse maintenir la netteté de la frontière mobile dans tous les cas. C'est ce qui se produit pour les acides forts : si un anion A^- reste accidentellement en arrière, il se trouve dans un champ plus intense et rattrape immédiatement la surface mobile ; si un anion OH^- provenant de l'eau pénétrait par hasard dans l'acide, il serait neutralisé par un ion H^+ puisque le milieu est acide.

La surface frontière est automatiquement nette.

e) *Domaine des concentrations utilisables.*

Les mobilités sont toujours de l'ordre de 3 à 5 microns par seconde pour un champ de 1 volt/cm. Si l'on veut faire une mesure en 1 h environ, dans un tube en U ayant des branches de 15 cm, il faut adopter un champ de 5 volts/cm. Comme d'autre part la mobilité des ions, ou de n'importe quelle particule électrisée, dépend fortement de la température et croît d'environ 2 % par degré, (par suite de la diminution de viscosité de l'eau), il faut rendre l'effet Joule négligeable dans toute la colonne liquide : Sinon la forme des lignes de courant serait modifiée et, plus encore, celle de la surface mobile. Or la différence de température entre l'axe du tube et les parois est proportionnelle au flux de chaleur à évacuer par section de 1 cm de hauteur donc en définitive à λE^2 : cela impose à la conductivité une limite supérieure de 1 000 $\mu\text{mhos/cm}$ environ.

Il semble qu'il y ait intérêt à augmenter la dilution : il n'en est rien, parce que le rapport η'/η , dont il a déjà été question, tend alors vers 1 : le facteur de correction

$(1 - \frac{\eta'}{\eta})$ devient très important et la précision s'en ressent.

De plus, la différence de conductivité entre les deux côtés de la surface devient trop faible et les points anguleux du diagramme sont difficiles à observer. Notons enfin que la penthode ne peut pas réguler les courants inférieurs à 200 μA , ce qui aux grandes dilutions amène à utiliser des champs de 20 ou 30 V/cm et à avoir des surfaces beaucoup moins nettes.

Pratiquement, le domaine utilisable s'étend de 10 à 1 000 $\mu\text{mhos/cm}$; soit en moyenne de $5 \cdot 10^{-5} \text{N}$ à $5 \cdot 10^{-3} \text{N}$ pour un acide fort.

f) *Exemple : l'acide chlorhydrique.*

La mobilité de l'acide chlorhydrique 10^{-3}M à 18° a été déterminée huit fois pour apprécier le degré de dispersion des résultats. Les valeurs obtenues sont les suivantes, en μs pour un champ de 1 V/cm :

6,7 — 6,7 — 6,9 — 6,4 — 6,5 — 6,6 — 6,6 — 6,7

La mobilité vraie est donc :

u_{Cl^-} à $18^\circ \text{C} = 6,65 \pm 0,25 \mu\text{s}$

tandis que les Tables de Constantes indiquent $u = 6,7$. A titre d'exemple, nous joignons le graphique correspondant à l'une de ces mesures (fig. 17).

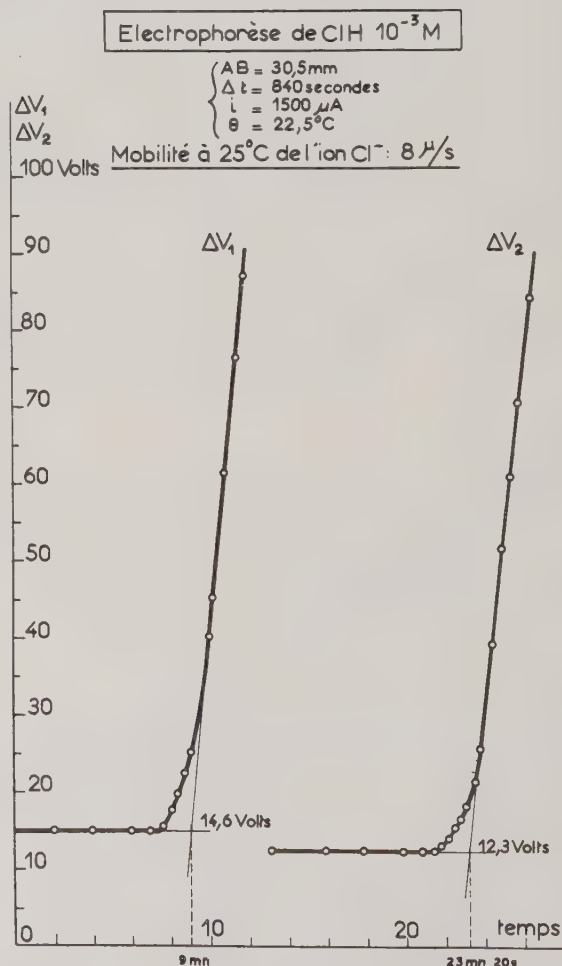


Fig. 17.

Nous avons de plus vérifié par des dosages chimiques

- 1) que le tube renferme toujours, en fin d'électrophorèse, la totalité de l'acide initial.
- 2) que la région anodique s'est enrichie.
- 3) que la région cathodique ne contient plus que de l'eau pure : $\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = 6-7 \\ \lambda = 3,6 \text{ } \mu\text{mhos/cm.} \end{array} \right.$

La surface de séparation est mise en évidence, assez grossièrement d'ailleurs, si l'on introduit avec précaution à la cathode une goutte de nitrate d'argent concentré : cette goutte traverse lentement la couche d'eau grâce à sa densité et le précipité abondant de chlorure d'argent n'apparaît qu'au delà de la surface frontière ainsi matérialisée.

Conclusion.

La méthode des sondes s'applique directement à tout acide fort et toute base forte.

B. Electrophorèse des acides et bases faibles.

Le fait essentiel est l'existence de molécules non dissociées : il ne peut donc y avoir de surface de discontinuité nette. Le champ électrique entraîne en effet les anions initialement libres, laissant en arrière les molécules non dissociées. Celles-ci se dissocient immédiatement, en partie du moins, puisqu'il doit toujours y avoir coexistence des ions A^- et H^+ avec les molécules AH , et les ions ainsi formés sont entraînés à leur tour : au lieu d'une surface frontière nette apparaît une large zone de transition due à un départ échelonné des anions.

A vrai dire, la surface séparant cette zone du reste du tube, où la composition est inchangée, avance bien à la vitesse de l'anion et on pourrait espérer repérer son passage devant chaque sonde par simple enregistrement de ΔV_1 et ΔV_2 . Malheureusement, la pente des courbes représentatives est beaucoup plus faible que dans le cas des électrolytes forts, ce qui rend très délicate la détermination des points anguleux. De plus, les courbes ne présentent plus de parties rectilignes se déduisant l'une de l'autre par translation. En pratique, les résultats ainsi obtenus sont des plus douteux, sauf si l'acide en question, sans être fort, est néanmoins assez dissocié.

Dans ce cas, les molécules initialement non dissociées sont en proportion négligeable et leur influence est peu marquée : la zone de transition se caractérisant alors par un fort gradient de conductivité, l'allure de l'électrophorèse est la même que pour un acide fort et la mesure est possible. C'est le cas des acides chloracétiques à la dilution 10^{-3} M par exemple. Il semble que la méthode des sondes donne des résultats utilisables si le rapport $\frac{K}{a}$ dépasse

1, ce qui correspond à un degré d'ionisation voisin de 60 %. Par contre, il est impossible d'appliquer directement la méthode des sondes à des acides plus faibles, tels que l'acide acétique ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$) millimolaire. Nous verrons au paragraphe C comment on peut adapter la méthode au cas général de n'importe quel ion.

De façon générale, à concentration égale, la mobilité indiquée par la méthode des sondes comporte une erreur par défaut d'autant plus marquée que l'acide ou la base est plus faible, ainsi qu'en témoigne le tableau IX établi en grande partie avec des résultats expérimentaux de J. CLÉRIN :

Remarque : Structure de l'accumulation anodique.

L'appauvrissement de la zone cathodique a toujours pour contrepartie une accumulation anodique, puisque ce sont les ions hydroxyles et non les anions de l'acide qui se déchargent à l'anode, dans le domaine de concentrations qui nous intéresse du moins. Mais cette

accumulation n'a pas une structure simple comme dans le cas des acides forts : cela tient à l'existence de molécules non dissociées, sensibles au gradient de la concentration en AH et non au champ électrique.

TABLEAU IX

	K_a	Mobilité à 25° C	
		Tables classiques	Méthode des sondes
ClH	Fort	7,8	7,8
NO ₃ H	Fort	7,3	7,3
HC ₂ OOH	$2 \cdot 10^{-4}$	5,5	1,8
CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	3,6	impossible
KOH	Fort	7,7	7,9
LiOH	Forte	4,0	4,1
NaOH	Forte	5,1	5,2
NH ₄ OH	$1,7 \cdot 10^{-5}$	7,8	impossible

En dehors du phénomène déjà décrit d'une concentration croissante en ions A^- telle que les forces de diffusion équilibrent les forces électriques, un autre mécanisme plus complexe intervient : les molécules AH formées à l'anode par suite de l'augmentation locale de la concentration diffusent sans cesse vers les régions plus éloignées, donc moins concentrées, et elles s'y dissocient. Le régime d'équilibre s'établit parce que le champ ramène sans cesse à l'anode des ions A^- qui en proviennent soit directement par diffusion propre, soit par diffusion et dissociation ultérieure des molécules AH non dissociées ; à l'anode, il se reforme sans cesse des molécules AH et le cycle continue.

Quant aux ions H^+ de la zone d'accumulation et à ceux qui proviennent de la dissociation des molécules AH ayant diffusé, ils sont perpétuellement entraînés par le champ, au nombre de N'_H par faraday ayant traversé la cuve, si l'on désigne par N_H le nombre de transport de l'ion H^+ dans les conditions de l'expérience. Ils sont remplacés par les ions H^+ qui se forment par électrolyse au nombre de 1 ion gramme par faraday : l'excès $1 - N'_H = N'_A$ correspond aux nouveaux ions A^- arrivés à la zone d'accumulation dans le même temps.

C. Électrophorèse d'un sel.

Nous n'envisageons que les solutions diluées, telles qu'il se dégage de l'oxygène à l'anode et de l'hydrogène à la cathode, et nous symbolisons le sel par la notation AB . Les raisonnements sont analogues pour un sel de type A_xB_y .

a) Mécanisme général.

Dans la branche anodique, le passage d'un faraday entraîne la décharge d'un ion gramme OH^- avec formation correspondante d'un ion gramme H^+ par dissociation d'une molécule gramme d'eau ; dans le même temps, l'électrophorèse amène N_A ion gramme A^- dans la branche anodique et en emmène N_B ion gramme B^+ . Au total, il se forme ainsi 1 molécule gramme d'acide AH tandis qu'il disparaît N_B molécule gramme de sel AB .

Dans la branche cathodique, il apparaît de même 1 molécule gramme de base BOH , tandis qu'il disparaît N_A molécule gramme de sel AB .

b) Surfaces frontières.

Il se constitue théoriquement deux surfaces de discontinuité séparant le sel AB au centre d'une couche anodique acide et d'une couche cathodique basique. Ces deux sur-

faces frontières sont les « fronts de fuite » des ions B^+ et A^- respectivement. (figure 18)

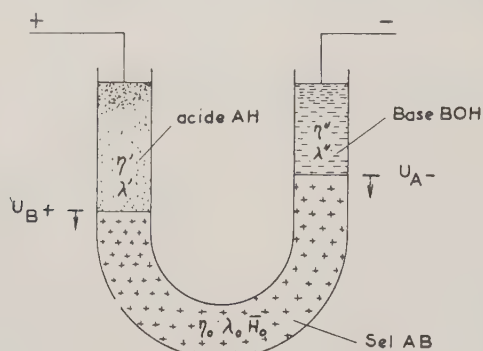


Fig. 18

Leurs vitesses de déplacement permettent donc de mesurer les mobilités u_A et u_B , connaissant le champ E_0 au sein du sel. Nous verrons cependant que cette possibilité théorique n'est effective que si le sel AB est convenablement choisi.

c) Compositions des différentes zones du tube.

La partie médiane a une composition constante: si l'on considère une tranche d'épaisseur dx , il entre autant d'ions de chaque espèce par une face qu'il en sort par l'autre. On vérifie d'ailleurs aisément dans un tube muni de sondes la constance de la conductivité dans la colonne saline.

Calculons maintenant la concentration équivalente η' de l'acide AH dans la partie de la branche anodique qui n'avoisine pas immédiatement l'anode; les notations adoptées sont les suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta = \text{concentration équivalente en sel AB dans} \\ \quad \text{la zone centrale du tube.} \\ N_A, N_B = \text{nombre de transport des ions } A^- \text{ et } B^+ \text{ dans} \\ \quad \text{le sel AB à la concentration } \eta. \\ N'_A, N'_H = \text{nombre de transport des ions } A^- \text{ et } H^+ \\ \quad \text{dans l'acide AH à la concentration } \eta'. \end{array} \right.$$

Les notations précédentes impliquent que la concentration de l'acide ne varie pas, sauf au voisinage même de l'électrode; c'est ce que montre le raisonnement suivant: considérons le volume balayé par la frontière mobile pendant le passage d'un faraday. Par sa limite supérieure qui fait partie de la zone acide, ce volume gagne N'_H ion gramme H^+ et perd N'_A ion gramme A^- ; de même par sa surface inférieure qui fait partie de la zone saline, il gagne N_A ion gramme A^- et perd N_B ion gramme B^+ . Or il a perdu tous ses ions B^+ d'après la définition même de la surface mobile; c'est donc qu'il en contenait initialement N_B ion gramme et, puisqu'il n'y avait que du sel AB, c'est qu'il y avait initialement N_B molécule gramme de sel AB dans le volume considéré. Son contenu final est par conséquent:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{ions } A^-: N_B - N'_A + N_A = 1 - N'_A = N'_H \\ \text{ions } B^+: N_B - N_B = 0 \\ \text{ions } H^+: N'_H \end{array} \right.$$

La concentration en acide du volume balayé par la surface frontière est donc:

$$\eta' = \eta \cdot \frac{N'_H}{N_B}$$

Un raisonnement analogue permet de calculer la concen-

tration η'' en base BOH dans la colonne cathodique; constante sauf au voisinage de l'électrode, elle vaut

$$\eta'' = \eta \cdot \frac{N''_{OH}}{N_A}$$

où N''_{OH} désigne le nombre de transport de l'ion OH^- dans la base BOH à la concentration η'' . Il est à noter que η' et η'' sont toujours supérieures à η , puisque les ions hydrogènes et hydroxyles sont plus rapides que les autres.

d) Accumulations d'acide à l'anode et de base à la cathode.

Le passage d'un faraday a libéré 1 ion gramme A^- et 1 ion gramme H^+ , soit une molécule gramme d'acide AH alors qu'il n'en faut que N'_H pour « garnir » à la concentration η' le volume balayé par la surface frontière pendant le temps correspondant. Le reste, soit N'_A molécule gramme, s'est accumulé à l'anode dans une zone à concentration croissante. La structure de cette accumulation a déjà été étudiée dans les paragraphes A ou B selon que l'acide AH est fort ou faible; de toutes façons, elle n'occupe qu'une faible longueur du tube et ne peut perturber la marche des surfaces frontières. Les phénomènes sont symétriques dans la branche cathodique, avec accumulation de base BOH à l'électrode. Quand on poursuit l'électrolyse du sel AB jusqu'au bout, il se dédouble entièrement en acide et base, qui se concentrent respectivement à l'anode et à la cathode, le reste du tube étant plein d'eau pure; cette expérience a souvent été faite par les élèves du Professeur JOLIBOIS.

e) Netteté des frontières mobiles.

Ce qui précède n'est que théorique: il y a toujours des causes de perturbation locales, telles que de très petites différences de température ou l'apparition de minuscules bulles gazeuses, qui provoquent des mouvements de convection, donc de légères déformations de la frontière. La diffusion joue aussi un rôle qui tend à rendre moins nette toute discontinuité. Il faut donc qu'un mécanisme autorégulateur intervienne et à cet égard, tout dépend de la force de l'acide AH et de la base BOH formés par l'électrolyse du sel AB.

Examinons les phénomènes anodiques par exemple:

si l'acide AH est fort, c'est-à-dire totalement dissocié, les champs E et E' régnant respectivement dans la colonne saline et dans la colonne acide sont tels que:

$$\frac{E'}{E} = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{(u_A + u_B)\eta'}{u_H\eta} = \frac{u_B}{u_H} \text{ car } \frac{\eta}{\eta'} = \frac{N_B}{N'_H}$$

avec les notations habituelles:

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = \text{conductivité de la colonne saline.} \\ \lambda' = \text{conductivité de la colonne acide, sauf près} \\ \quad \text{de l'anode.} \\ u_A, u_B, u_H = \text{mobilité des ions } A^-, B^+ \text{ et } H^+ \text{ dans} \\ \quad \text{conditions de l'expérience.} \\ N_B = \text{nombre de transport de } B^+ \text{ dans le sel AB à la} \\ \quad \text{concentration } \eta. \\ N'_H = \text{nombre de transport de } H^+ \text{ dans l'acide AH} \\ \quad \text{à la concentration } \eta'. \end{array} \right.$$

Il en résulte que les ions H^+ ont même vitesse dans la colonne acide que les ions B^+ dans la colonne saline; il en est de même pour les ions OH^- dans la colonne basique et les ions A^- dans la colonne saline. L'ajustement des concentrations prévu dans la méthode de MAC INNES s'opère automatiquement, mais une autre condition n'est pas remplie: la mobilité des ions H^+ n'est pas inférieure à celle des ions B^+ . Si donc un ion B^+ est en retard pour une raison quelconque et se trouve dans la zone acide, il ne peut pas rattraper la frontière mobile, car le champ E'

est environ cinq fois plus faible que E ; si au contraire un ion H^+ pénètre accidentellement dans la colonne saline où règne le champ $\bar{E}$, il accélère immédiatement et va jusqu'à la zone cathodique basique. En définitive:

Il n'y a pas, pratiquement, de frontière mobile nette dans la branche anodique si l'acide est AH fort, ou dans la branche cathodique si la base BOH est forte.

Cela se vérifie immédiatement avec le permanganate de potassium: il n'y a pas de surface nette séparant la solution saline violette d'une zone cathodique incolore: celle-ci s'éclaircit progressivement, sans discontinuité. Les résultats sont analogues avec le bichromate de potassium. L'électrolyse du bichromate d'ammonium 10^{-2} M donne lieu par contre à l'apparition d'une surface frontière cathodique parfaitement nette. Cela tient à la faible dissociation de l'hydroxyde d'ammonium.

En effet, si l'acide AH est faible, la concentration η' calculée précédemment n'est qu'une concentration globale dont une partie seulement reste dissociée, tandis que le reste ne participe plus aux phénomènes électrophorétiques. Le champ $\bar{E}'$ régnant dans la colonne acide, sauf au voisinage même de l'anode, est donné, en fonction du champ $\bar{E}$ au sein du sel et du coefficient de dissociation α de l'acide AH, par la relation:

$$\frac{E'}{E} = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{u_B}{u_H}$$

Selon les cas, E' peut être plus ou moins grand que $\bar{E}$: en général, il est nettement plus fort et les frontières mobiles sont nettes, sous l'action du mécanisme autorégulateur décrit au paragraphe A.

Pratiquement, les frontières mobiles ne sont nettes dans la branche anodique que si l'acide AH est assez faible, et dans la branche cathodique que si la base BOH est assez faible.

Soit, à titre d'exemple, l'électrophorèse d'une solution 10^{-3} M d'acétate d'ammonium, les constantes de dissociation étant respectivement $K_A = 1,8 \cdot 10^{-5}$ pour l'acide acétique et $K_B = 1,7 \cdot 10^{-5}$ pour l'ammoniaque. Rappelons les mobilités à 25 °C des divers ions:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{anion acétique } u_A = 4,0 \text{ } \mu/s \\ \text{ion hydroxyle } u_{OH} = 20,1 \text{ } \mu/s \\ \text{ion ammonium } u_B = 7,75 \text{ } \mu/s \\ \text{ion hydrogène } u_H = 35,0 \text{ } \mu/s \end{array} \right.$$

L'application des formules précédentes montre que les colonnes acide et basique ont respectivement des concentrations $1,4 \cdot 10^{-3}$ M et $2,1 \cdot 10^{-3}$ M et que les champs $\bar{E}'$ et $\bar{E}''$ qui y règnent sont respectivement 2 et 2,2 fois plus grands que E . Les degrés de dissociation, éléments intermédiaires du calcul, sont respectivement $\alpha_A = 0,11$ et $\alpha_B = 0,09$.

f) Vérification expérimentale.

Un simple papier indicateur de pH permet de déceler qualitativement l'apparition d'acide à l'anode et de base à la cathode. Mais il vaut mieux utiliser un tube d'électrolyse permettant de recueillir séparément le contenu de la branche anodique et celui de la branche cathodique. (figure 19) Par dosages potentiométriques, vu les faibles concentrations en question, nous avons ainsi vérifié qu'il se forme autant d'acide à l'anode que de base à la cathode; en fin d'expérience, il y a autant de molécules grammes d'acide à l'anode, et de base à la cathode, qu'il y avait initialement de molécules grammes de sel dans l'ensemble du tube. Quant à l'existence des surfaces frontières, elles résulte

de l'allure même des courbes donnant ΔV_1 et ΔV_2 en fonction du temps: la conductivité étant constante dans chacune des trois zones du tube, on peut légitimement dire qu'il en est de même de la composition. On peut enfin mesurer dans le tube à sondes la conductivité de chacune des zones saline, acide et basique; connaissant leur nature, on en déduit leur concentration.

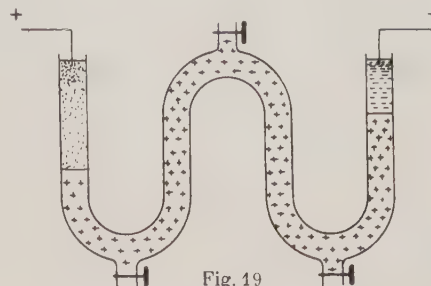


Fig. 19

g) Application à la mesure des mobilités.

L'électrophorèse d'un sel d'acide fort et de base forte (type ClNa) ne semble pas avoir d'intérêt; il n'en est pas de même des autres sels et en particulier des acétates et des sels d'ammonium choisis pour des raisons pratiques:

L'électrophorèse du sel d'ammonium ANH_4 permet de mesurer la mobilité de n'importe quel anion A^- ; l'électrophorèse de l'acétate $CH_3COO.M$ permet de mesurer la mobilité de n'importe quel cation M^+ .

Il est essentiel de remarquer que les champs $\bar{E}$, $\bar{E}'$ et $\bar{E}''$ régnant respectivement dans les zones saline, acide et basique du tube sont du même ordre de grandeur, et qu'il n'y a rien d'analogue à la purification progressive de la couche d'eau signalée dans le cas des acides forts et bases fortes: les traces salines subsistant éventuellement dans les colonnes acide ou basique n'en altèrent pas sensiblement la conductivité et la courbe de ΔV_1 en fonction du temps présente deux points anguleux correspondant aux passages de la frontière devant chacune des deux premières sondes. L'allure des courbes de ΔV_1 et ΔV_2 est indiquée dans la figure 20.

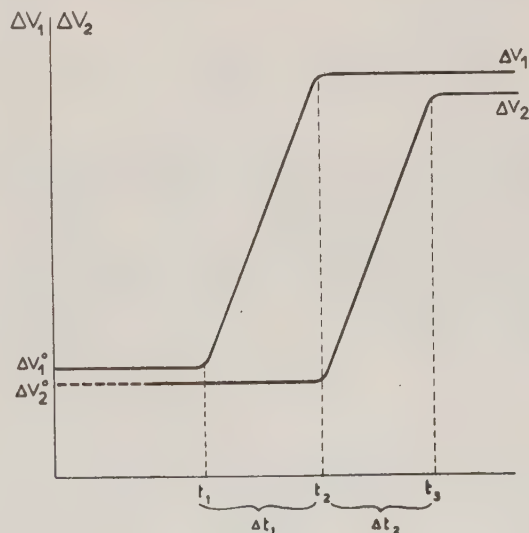


Fig. 20.

L'appareillage nécessaire est plus simple que celui qui a été décrit pour l'électrophorèse d'un acide fort ou d'une base forte: un tube muni de deux sondes et un seul voltmètre électrostatique couvrant une gamme de tensions

assez réduite constituent un matériel suffisant C'est un avantage notable sur l'électrophorèse d'un acide fort.

J. CLÉRIN a employé indifféremment les deux méthodes (thèse Paris 1945), mais ses propres résultats expérimentaux confirment la théorie précédente :

L'électrophorèse du sel d'ammonium ANH_4 permet de mesurer la mobilité de l'anion A^- quel qu'il soit, tandis que l'électrophorèse de l'acide correspondant AH conduit à des résultats inexacts si AH est faible. De même l'électrophorèse de l'acétate CH_3COOM permet de mesurer la mobilité du cation M^+ quel qu'il soit, tandis que l'électrophorèse de la base correspondante BOH conduit à des résultats inexacts si BOH est faible.

Le tableau X montre bien que les valeurs obtenues par électrophorèse d'un sel sont satisfaisantes, alors que l'autre méthode donne des résultats s'écartant de plus en plus des valeurs contenues dans les tables de constantes. Les acides et les bases sont rangés par ordre de constante de dissociation décroissante. La plupart des données expérimentales sont extraites de la thèse de J. CLÉRIN; certaines expériences ont été refaites à titre de vérification pour des dilutions allant de $5,10^{-3}$ M à $5,10^{-5}$ M, et nous avons d'autre part adopté 25°C et non plus 18°C comme température de référence.

TABLEAU X

	Constante de dissociation à 25°C de l'acide AH ou de la base BOH	Mobilité à 25°C et dilution infinie		
		Indiquée par les Tables de Constantes	Electrophorèse de l'acide AH ou de la base BOH	Electrophorèse du sel ANH_4 ou de CH_3COOM
Cl^-	∞	7,8 μ/s	7,8 μ/s	...
Br^-	∞	8,0	...	8,1
NO_3^-	∞	7,3	7,3	7,3
CCl_3COO^-	$2,10^{-1}$	...	3,2	3,0
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}^-$..	$1,6,10^{-1}$	3,1	3,2	...
$\text{CH}_2\text{Cl.COO}^-$	$1,5,10^{-3}$	...	2,8	2,6
H.COO^-	$2,10^{-4}$	5,5	1,8	5,6
$\text{CH}_3\text{.COO}^-$	$1,8,10^{-5}$	3,6	impossible	3,5
K^+	∞	7,7	7,9	7,7
Li^+	∞	4,0	4,1	4,1
Na^+	∞	5,1	5,2	5,2
NH_4^+	$1,7,10^{-5}$	7,8	impossible	7,8

Remarques.

1) Il faut encore noter que les bases sont souvent insolubles, contrairement aux acétates: pratiquement, la mobilité d'un cation minéral ne peut guère se mesurer que par l'électrophorèse de l'acétate correspondant.

2) On pourrait se demander quelle est l'influence de l'hydrolyse du sel AB; elle est nulle par suite de la petitesse du coefficient d'hydrolyse. Ainsi l'acétate d'ammonium 10^{-3} M à 99,5 % de ses ions libres, alors qu'à la même dilution 15 % des molécules seulement sont dissociées pour l'acide acétique et 13 % pour l'hydroxyde d'ammonium.

D. Electrophorèse des polyacides et des polybases.

Examinons seulement le cas des polyacides du type AH_n ; le cas des polybases du type $\text{B}(\text{OH})_n$ s'en déduit immédiatement.

En principe, il y a coexistence de plusieurs espèces d'ions ayant des mobilités distinctes et de molécules non dissociées, liés par des relations d'équilibre. Pour un biacide, à chaque instant et en chaque point du tube, les équations

$$\frac{[\text{AH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{AH}_2]} = K_1 \quad \text{et} \quad \frac{[\text{A}^{--}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{AH}^-]} = K_2$$

relient les concentrations $[\text{AH}_2]$, $[\text{AH}^-]$, $[\text{A}^{--}]$ et $[\text{H}^+]$ en molécules non dissociées AH_2 et en ions AH^- , A^{--} et H^+ . Chacun des ions se déplace indépendamment des autres en fonction de sa propre mobilité et du champ dans lequel il se trouve au moment considéré. L'étude mathématique, fort compliquée, consiste à calculer les diverses concentrations en fonction de l'abscisse selon l'axe du tube, le temps jouant le rôle de paramètre; on admet naturellement que les équilibres de dissociation s'établissent instantanément.

En général la conductivité ne présente aucune variation brusque à un instant donné quand on parcourt l'axe du tube. Autrement dit, il n'y a pas de surface frontière dont le déplacement soit lié à celui de telle ou telle catégorie d'ion. La méthode des sondes ne peut donc, en général, s'appliquer aux polyacides eux-mêmes, mais on peut étudier avec fruit l'électrophorèse de leurs divers sels ammoniques et atteindre ainsi la mobilité de chacun des anions auxquels ils donnent naissance.

Avant de revenir au cas général, traitons d'abord deux cas particuliers simples :

a) Cas où toutes les fonctions acides sont fortes.

S'il en est ainsi, la dissociation de l'acide AH_n donne uniquement des anions A^{n-} et des ions H^+ : c'est le cas de l'acide sulfurique qui a deux fonctions acides fortes. Puisqu'il n'y a qu'un seul anion, SO_4^{--} par exemple, la

méthode des sondes s'applique exactement comme s'il s'agissait d'un monoacide fort du type ClH et on obtient le même résultat que l'on utilise l'acide ou le sel d'ammonium, ainsi que nous l'avons vérifié en reprenant les expériences de J. CLÉRIN sur l'acide sulfurique: la mobilité de l'ion SO_4^{--} à 25°C et à dilution infinie est de 8,1 μ/s dans un champ unitaire de 1 V/cm, que l'on opère sur SO_4H_2 ou sur $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ et c'est la valeur qu'indiquent les tables de constantes.

En résumé :

Si toutes les fonctions acides sont fortes, la méthode des sondes donne la mobilité de l'anion par électrophorèse de l'acide lui-même ou de son sel d'ammonium, indifféremment.

b) Cas où l'un des anions prédomine nettement.

En ce cas, la conductivité en chaque point du tube dépend, avant tout, de la concentration en anion prédominant :

L'électrophorèse du polyacide fait apparaître une surface frontière avançant sensiblement à la même vitesse que l'ion prédominant, les courbes donnant ΔV_1 et ΔV_2 étant d'autant plus nettes que cette prédominance est plus marquée.

En général, c'est le premier anion, c'est-à-dire AH_{n-1}^- qui prédomine, mais il peut ne pas en être ainsi si la dilution et la force de la deuxième fonction acide sont suffisantes. Il faut, dans chaque cas concret, calculer la concentration de chaque espèce ionique pour pouvoir interpréter correctement les courbes d'électrophorèse.

Le meilleur exemple est celui de l'acide orthophosphorique que nous avons particulièrement étudié pour les dilutions comprises entre 2.10^{-3} M et 10^{-5} M : les constantes de dissociations successives ont des valeurs apparemment assez mal connues et les chiffres varient selon les tables consultées. Nous adoptons :

$$\begin{array}{ll} K_1 = 6,3.10^{-3} & \text{ou } pK_1 = 2,2 \\ K_2 = 6,3.10^{-8} & \text{ou } pK_2 = 7,2 \\ K_3 = 1,3.10^{-12} & \text{ou } pK_3 = 11,9 \end{array}$$

Car les valeurs que l'on en peut tirer pour les pH des divers sels de sodium concordent avec l'expérience :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{PO}_4\text{H}_2\text{Na} : \text{pH}_1 = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) = 4,7 \\ \text{PO}_4\text{HNa}_2 : \text{pH}_2 = \frac{1}{2} (pK_2 + pK_3) = 9,6 \end{array} \right.$$

Quoi qu'il en soit, les résultats qui vont suivre resteraient approximativement valables si l'on adoptait des valeurs légèrement différentes pour les constantes K_1 , K_2 et K_3 .

Les concentrations en molécules PO_4H_3 et en ions PO_4H_2^- , PO_4H^- et PO_4^{--} sont liées par les relations suivantes,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{[\text{PO}_4\text{H}_2^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{PO}_4\text{H}_3]} = 6,3.10^{-3} \\ \frac{[\text{PO}_4\text{H}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{PO}_4\text{H}_2^-]} = 6,3.10^{-8} \\ \frac{[\text{PO}_4^{--}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{PO}_4\text{H}^-]} = 1,3.10^{-12} \end{array} \right.$$

Cela nous permet de calculer toutes les concentrations ioniques pour n'importe quelle valeur de la concentration globale de l'acide. Le calcul est grandement facilité par le fait que la première dissociation est presque totale et qu'elle provoque une rétrogradation considérable des deux autres. Le tableau XI indique la composition des solutions 10^{-3} M, 10^{-4} M et 10^{-5} M d'acide orthophosphorique :

TABLEAU XI

	10^{-3} M	10^{-4} M	10^{-5} M
$[\text{PO}_4\text{H}_3]$	$0,12.10^{-3}$	$0,02.10^{-4}$	$0,002.10^{-5}$
$[\text{PO}_4\text{H}_2^-]$	$0,88.10^{-3}$	$0,98.10^{-4}$	$0,998.10^{-5}$
$[\text{PO}_4\text{H}^-]$	$6,3.10^{-8}$	$6,3.10^{-8}$	6.10^{-8}
$[\text{PO}_4^{--}]$	$9,3.10^{-17}$	$8,3.10^{-16}$	$7,8.10^{-15}$
$[\text{H}^+]$	$0,88.10^{-3}$	$0,98.10^{-4}$	$0,998.10^{-5}$

Ce tableau montre clairement qu'il n'y a pratiquement qu'un seul anion, à savoir PO_4H_2^- et l'on peut prévoir que l'acide orthophosphorique se comportera comme un monoacide presque entièrement dissocié. La méthode des sondes indique donc la mobilité de l'anion PO_4H_2^- , avec une légère erreur, pratiquement nulle au-dessous de la concentration 10^{-3} M. L'expérience confirme cette manière de voir, et nous reproduisons ci-après (figure 21) les courbes donnant ΔV_1 et ΔV_2 pour de l'acide orthophosphorique 5.10^{-4} M, à titre d'exemple : on ne constate aucune particularité sur ce graphique, quand on le compare à celui que nous avons déjà donné et qui concernait l'acide chlorhydrique (fig. 17).

Les mesures effectuées par J. CLÉRIN indiquaient une variation rapide avec la dilution de ce qu'il appelait la « vitesse de l'acide orthophosphorique » sans la rattacher

à un anion déterminé. Nous avons refait ces mesures, très soigneusement et à plusieurs reprises, avec des résultats concordants répondant bien à la théorie ci-dessus : nous pouvons affirmer que la mobilité de « l'acide orthophosphorique », c'est-à-dire en réalité de l'ion PO_4H_2^- ne varie que faiblement avec la dilution, quand on effectue convenablement les corrections prévues par la méthode des sondes ; cette variation correspond simplement à la diminution de la force ionique du milieu, conformément à la théorie de l'attraction inter-ionique. Le tableau XII rassemble nos résultats expérimentaux :

TABLEAU XII
Mobilité de l'anion PO_4H_2^- à 25° C.

2.10^{-3} M	10^{-3} M	5.10^{-4} M	$2,5.10^{-4}$ M	10^{-4} M
3,1 μ/s	2,9	3,1	3,2	3,4
3,05	3,0	3,1	3,2	3,4
3,1	3,1			3,4
	3,1			
	2,95			

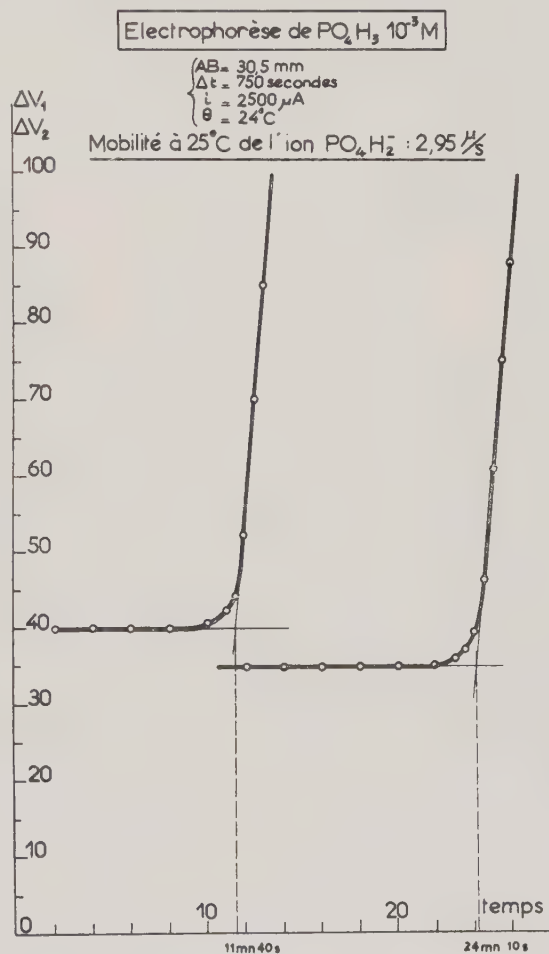


Fig. 21.

Nous n'avons pas de moyens permettant de vérifier directement qu'il s'agit bien de la mobilité de l'ion PO_4H_2^- , mais cette opinion est confirmée indirectement par l'étude électrophorétique des divers sels d'ammonium de l'acide phosphorique ; la méthode appliquée successivement à l'acide lui-même et aux phosphates mono-, di- et triammo-

nique indique, pour la même concentration (10^{-3} M), les mobilités suivantes :

acide orthophosphorique	$u = 3,0 \mu/s$
phosphate monoammonique	$u = 3,1$
phosphate diammonique	$u = 4,6$
phosphate triammonique	$u = 5,8$

Il est a priori probable que le phosphate monoammonique contient une majorité d'anions PO_4H_2^- et la concordance des deux nombres 3,0 et 3,1 μ/s renforce nos raisonnements. Nous reviendrons d'ailleurs sur l'étude des divers phosphates ammoniques, car il reste à savoir si l'on peut atteindre grâce à eux les mobilités des anions PO_4H^{--} et PO_4^{---} .

c) Cas général.

Dans le cas général, la prédominance de l'un des anions n'est pas assez marquée pour que la mesure soit sûre : ou bien il reste beaucoup de molécules non dissociées et il y a une erreur par défaut d'autant plus importante que le coefficient de dissociation est plus faible, ou bien il y a coexistence à côté de « l'anion majoritaire » d'autres anions moins nombreux mais cependant non négligeables et la mesure est alors entachée d'une erreur par excès (*). Le premier cas se produit si K_1 est trop petit, le second si le rapport $\frac{K_2}{K_1}$ est trop grand.

C'est ainsi que l'acide tartrique 10^{-3} M n'est pas assez dissocié pour que la mobilité obtenue par la méthode des sondes ait un sens : ses constantes de dissociations étant $K_1 = 10^{-3}$ et $K_2 = 3 \cdot 10^{-5}$, on peut calculer les concentrations des diverses espèces ioniques et moléculaires présentes dans la solution à 25°C . On obtient :

$$\begin{cases} [\text{AH}_2] = 0,38 \cdot 10^{-3} \\ [\text{AH}^-] = 0,59 \cdot 10^{-3} \\ [\text{A}^{--}] = 0,03 \cdot 10^{-3} \\ [\text{H}^+] = 0,65 \cdot 10^{-3} \end{cases}$$

(La notation AH_2 désigne par abréviation le biacide $\text{COOH} - \text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH} - \text{COOH}$.)

La valeur expérimentale du pH confirme ces résultats. Il n'y a pratiquement pas d'ions A^{--} et la mobilité mesurée, à savoir 2,6 μ/s à 25°C , devrait être celle du premier anion AH^- , mais la présence de 38 % de molécules non dissociées rend la mesure pratiquement sans intérêt : l'erreur par défaut est certainement considérable. En effet, la surface mobile en arrière de laquelle la conductivité commence à décroître se déplace bien à la vitesse de l'ion prédominant, ici AH^- , et si l'on pouvait repérer avec précision les instants où ΔV_1 et ΔV_2 commencent à croître, la présence de molécules AH_2 non dissociées ne gênerait pas. Mais pour que les points anguleux correspondants soient discernables sur le graphique, le gradient de concentration doit être considérable, ce qui n'est pas dans le cas présent : une solution 10^{-3} M d'acide tartrique est à peine deux fois plus conductrice qu'une solution $0,38 \cdot 10^{-3}$ M. Notons enfin la faiblesse des pentes de ΔV_1 et ΔV_2 en fonction du temps : la correction $u = U \left(1 - \frac{\eta_1'}{\eta_1}\right)$ est très importante et nous pensons que le chiffre de 2,6 μ/s n'a pas beaucoup de signification.

En conclusion.

Sauf cas particulier, la méthode des sondes ne donne aucun résultat par électrophorèse du polyacide lui-même. De toutes façons, elle ne peut donner la mobilité que d'un seul anion, généralement celui qui correspond à la première acidité.

(*) Nous verrons plus loin que les dissociations successives d'un même polyacide donnent naissance à des anions de plus en plus rapides.

Cette constatation amène logiquement à examiner l'électrophorèse des divers sels ammoniques des polyacides.

E. Électrophorèse des sels de polyacides.

On s'attendrait à ce que la méthode des sondes détermine les mobilités des anions successifs quand on l'applique aux sels ammoniques obtenus par neutralisation des acidités successives du polyacide. Autrement dit, l'électrophorèse du sel $\text{AH}_{n-p} \cdot (\text{NH}_4)_p$ devrait conduire à la mobilité de l'anion $(\text{AH}_{n-p})^{p-}$ correspondant à la p^{e} acidité du polyacide AH_n . Cette conception élémentaire ne correspond malheureusement que rarement à la réalité.

Nous allons étudier successivement trois exemples qui mettront en évidence quelques anomalies.

a) *Acide oxalique* : $\text{COOH} - \text{COOH}$ ($K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ et $K_2 = 3 \cdot 10^{-5}$).

Toutes nos expériences étant faites à la dilution 10^{-3} M, les concentrations des diverses espèces ioniques ou moléculaires sont obtenues en résolvant le système d'équations suivant :

$$\left. \begin{aligned} \frac{[\text{AH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{AH}_2]} &= 2 \cdot 10^{-2} \\ \frac{[\text{A}^{--}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{AH}^-]} &= 3 \cdot 10^{-5} \\ \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} &= 1,7 \cdot 10^{-5} \\ [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] &= 10^{-14} \\ [\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] + [\text{A}^{--}] &= 10^{-3} \\ [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_4\text{OH}] &= C \\ 2[\text{A}^{--}] + [\text{AH}^-] + [\text{OH}^-] &= [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] \end{aligned} \right\}$$

La quantité C figurant dans la 6^e équation représente la concentration totale d'ammoniaque, dissociée ou non, présente dans la solution. Il suffit de lui donner les valeurs successives 0, 10^{-3} et $2 \cdot 10^{-3}$ pour que le calcul s'applique respectivement à l'acide lui-même, à l'oxalate monoammonique ou à l'oxalate diammonique. Pour résoudre ce système de 7 équations à 7 inconnues, il convient d'évaluer toutes les concentrations en fonction de $[\text{H}^+]$ grâce aux 6 premières équations et de reporter ces valeurs dans la dernière : celle-ci se présente alors sous forme d'une équation du 5^e degré en $[\text{H}^+]$. La suite des coefficients de ce polynôme ordonné suivant les puissances décroissantes de $[\text{H}^+]$ ne présente qu'une variation de signe dans tous les cas (quelles que soient d'ailleurs plus généralement les quantités K_1 , K_2 et c); d'après le théorème de Descartes, il y a donc toujours une racine réelle positive et une seule. La résolution, par approximations successives, ne présente ainsi aucune difficulté et on peut d'ailleurs vérifier expérimentalement le pH ainsi calculé, en dosant potentiométriquement l'acide à l'aide d'une solution plus concentrée d'ammoniaque de titre connu (*). Connaissant la concentration en ions hydrogènes, on en déduit toutes les autres. Les calculs dont il est question dans ce paragraphe s'effectuent tous de la même façon : seuls changent, outre les valeurs des constantes de dissociations, le nombre des inconnues et le degré de l'équation en $[\text{H}^+]$.

En définitive, le tableau XIII indique les concentrations des diverses espèces ioniques ou moléculaires présentes

(*) La mesure du pH d'une solution obtenue en dissolvant un oxalate monoammonique par exemple, donne de moins bons résultats, car le pH varie rapidement avec les écarts éventuels à la composition stoechiométrique précise.

dans les solutions 10^{-3} M d'acide oxalique, d'oxalate monoammonique et d'oxalate diammonique :

TABLEAU XIII

	Acide oxalique	Oxalate monoammonique	Oxalate diammonique
[AH ₂]	0,047.10 ⁻³	6,3 .10 ⁻⁶	49.10 ⁻¹²
[AH ⁻]	0,925.10⁻³	0,83.10⁻³	6,2.10 ⁻⁶
[A ⁻⁻]	0,028.10 ⁻³	0,17.10⁻³	10⁻³
[H ⁺]	0,98 .10⁻³	0,15.10⁻³	0,19.10 ⁻⁶
[OH ⁻]	1,02 .10 ⁻¹¹	6,7 .10 ⁻¹¹	5,3.10 ⁻⁸
[NH ₄ ⁺]	—	10⁻³	2.10⁻³
[NH ₄ OH]	—	5,2 .10 ⁻⁹	6.10 ⁻⁶
<i>u</i> ₂₅	3,9 μ/s	5,3 μ/s	7,1 μ/s

Les concentrations en caractères gras importent seules, les autres étant d'un ordre de grandeur comparativement plus faible. On voit qu'il y a prédominance marquée (93 %) de l'anion du type AH⁻ dans la solution d'acide, et prédominance absolue (100 %) de l'anion du type A⁻⁻ dans la solution d'oxalate diammonique. Les mobilités électrophorétiques trouvées par la méthode des sondes étant respectivement de 3,9 μ/s et de 7,1 μ/s à 25° C, il y a lieu d'admettre avec certitude qu'il s'agit des mobilités respectives des anions AH⁻ et A⁻⁻. L'erreur systématique est nulle sur la mobilité de A⁻⁻; elle est vraisemblablement très faible sur celle de AH⁻ car la présence de 3 % d'ions plus rapides A⁻⁻ compense sans doute celle de 4 % de molécules COOH — COOH non dissociée.

Si nous examinons maintenant les résultats relatifs à la solution 10^{-3} M d'oxalate monoammonique, nous voyons que la méthode des sondes ne peut s'y appliquer puisqu'il y a coexistence de 83 % d'ions AH⁻ et de 17 % d'ions « perturbateurs » A⁻⁻ plus rapides. La valeur de Δ*V*₁ se modifie donc avant que la sonde n° 1 n'ait été atteinte par la surface mobile relative aux ions AH⁻. Expérimentalement, on obtient une vitesse d'électrophorèse de 5,3 μ/s qui n'a aucune signification physique précise; on peut seulement remarquer que ce nombre est intermédiaire entre les mobilités des anions AH⁻ et A⁻⁻ à savoir 3,9 et 7,1 μ/s, ce qui était évident a priori.

b) *Acide tartrique*: COOH — CH₂OH. CH₂OH — COOH (*K*₁ = 10⁻³ *K*₂ = 3.10⁻⁵).

D'une manière analogue, nous avons soumis à l'électrophorèse les solutions 10^{-3} M d'acide tartrique, de tartrate monoammonique et de tartrate diammonique. Le procédé de calcul exposé ci-dessus nous a permis de dresser le tableau XIV:

TABLEAU XIV

	Acide tartrique	Tartrate monoammonique	Tartrate diammonique
[AH ₂]	0,38.10⁻³	0,08.10 ⁻³	0,15.10 ⁻⁶
[AH ⁻]	0,59.10⁻³	0,72.10⁻³	0,06.10 ⁻³
[A ⁻⁻]	0,03.10 ⁻³	0,20.10⁻³	0,94.10⁻³
[OH ⁻]	15,4.10 ⁻¹²	0,09.10 ⁻⁹	4,6 .10 ⁻⁹
[H ⁺]	0,65.10⁻³	0,11.10⁻³	2,2 .10 ⁻⁶
[NH ₄ ⁺]	—	10⁻³	2.10⁻³
[NH ₄ OH]	—	5,2 .10 ⁻⁹	0,53.10 ⁻⁶
<i>u</i> ₂₅	2,6 μ/s	3,6 μ/s	5,7 μ/s

Là encore, l'anion du type A⁻⁻ a une prédominance marquée, sinon absolue, dans la solution d'oxalate diammonique, ce qui permet d'obtenir la mobilité de l'anion A⁻⁻ par application de la méthode des sondes. La valeur expérimentale est de 5,7 μ/s à 25° C, et s'il y a une légère

erreur systématique, elle est par défaut par suite de la présence de 6 % d'anions plus lents du type AH⁻.

Par contre, on ne peut atteindre la mobilité de l'ion AH⁻ ni par électrophorèse de l'acide tartrique, ni par électrophorèse du tartrate monoammonique. Le problème de l'acide tartrique est en effet plus difficile que celui de l'acide oxalique par suite d'une part des valeurs voisines de *K*₁ et *K*₂ et d'autre part de la petitesse de *K*₁. Le premier facteur entraîne la coexistence des deux anions A⁻⁻ et AH⁻ dans la solution de tartrate monoammonique (72 % de AH⁻ et 20 % de A⁻⁻), et, par conséquent, la valeur expérimentale de 3,6 μ/s est certainement supérieure à la mobilité de l'ion AH⁻. La petitesse de *K*₁ d'autre part interdit d'utiliser efficacement l'acide lui-même: il n'y a guère d'ions A⁻⁻, car les ions H⁺ libérés par la première dissociation font rétrograder la seconde, mais en revanche la solution comprend maintenant 38 % de molécules non dissociées et la valeur expérimentale de 2,6 μ/s est certainement inférieure à la mobilité cherchée. En définitive, on peut seulement affirmer que cette mobilité est comprise entre 2,6 et 3,6 μ/s, sans rien savoir de plus précis.

c) *Acide orthophosphorique*: PO₄H₃ (*K*₁ = 6,3.10⁻³ *K*₂ = 6,3.10⁻⁸ *K*₃ = 1,3.10⁻¹²).

Le tableau XV rassemble les résultats numériques obtenus par application de la méthode des sondes aux solutions 10^{-3} M de l'acide orthophosphorique et de ses divers sels d'ammonium:

TABLEAU XV

	PO ₄ H ₃	PO ₄ H ₂ Am	PO ₄ HAm ₂	PO ₄ Am ₃
[PO ₄ H ₃] ..	0,12.10⁻³	3,2 .10 ⁻⁶	0,17.10 ⁻⁹	33.10 ⁻¹²
[PO ₄ H ⁻ ₂] ..	0,88.10⁻³	10⁻³	0,43.10⁻³	18.10 ⁻⁶
[PO ₄ H ⁻]	63.10 ⁻⁹	3,1 .10 ⁻⁶	0,87.10⁻³	0,98.10⁻³
[PO ⁻⁻]	93.10 ⁻¹⁸	0,2 .10 ⁻¹²	0,13.10 ⁻⁶	1,1 .10 ⁻⁶
[OH ⁻]	—	0,5 .10 ⁻⁹	1,12.10 ⁻⁶	8,4 .10 ⁻⁶
[H ⁺]	0,88.10 ⁻³	20.10 ⁻⁶	8,9 .10 ⁻⁹	1,18.10 ⁻⁹
[NH ₄ ⁺]	—	10⁻³	1,88.10 ⁻³	1,99.10 ⁻³
[NH ₄ OH] ..	—	30.10 ⁻⁹	0,12.10 ⁻³	1,01.10 ⁻³
<i>u</i> ₂₅	3,0 μ/s	3,1 μ/s	4,6 μ/s	5,7 μ/s

L'électrophorèse de l'acide lui-même conduit donc, nous l'avons dit, à la mobilité de l'anion PO₄H₂⁻ mais la valeur expérimentale de 3,0 μ/s est légèrement trop faible, vu la présence de 12 % de molécules non dissociées. L'acide orthophosphorique se comporte donc comme un monoacide incomplètement dissocié et il est logique d'utiliser le phosphate monoammonique. Cette fois, la prédominance, de l'anion PO₄H₂⁻ est absolue: il n'y a pratiquement ni molécules non dissociées, ni anions PO₄H⁻ ou PO₄⁻⁻. Nous retiendrons donc comme mobilité de l'anion PO₄H₂⁻ la valeur de 3,1 μ/s fournie par l'électrophorèse du sel monoammonique.

La coexistence en quantités comparables des anions PO₄H₂⁻ et PO₄H⁻ dans la solution 10^{-3} M de phosphate diammonique rend assez douteux le résultat obtenu par la méthode des sondes: la valeur de 4,6 μ/s est certainement inférieure à la mobilité vraie de l'anion PO₄H⁻.

Assez paradoxalement, cette dernière est obtenue par électrophorèse du phosphate triammonique et non du sel diammonique. Sa valeur exacte est de 5,7 μ/s, comme le montre le tableau VII; l'erreur commise est certainement très faible, puisque 98 % de l'acide phosphorique est sous la forme d'anion PO₄H⁻.

Par voie de conséquence, nous en déduisons que la méthode des sondes ne saurait fournir la mobilité de l'ion PO₄⁻⁻. Cela résulte de l'inexistence pratique des ions PO₄⁻⁻, les solutions de phosphate triammonique n'étant, d'un point de vue ionique, que des mélanges de phosphate diammonique dissocié et d'ammoniaque non

ionisée. On sait d'ailleurs que la courbe de dosage potentiométrique de l'acide orthophosphorique ne présente aucune inflexion ou singularité quelconque lors de la « neutralisation de la troisième acidité ». BERTHELOT et LOUGUININE (21) ont mesuré d'autre part la chaleur dégagée par l'addition de n molécules d'ammoniac à une molécule d'acide phosphorique: on voit que la neutralisation de la troisième acidité ne dégage guère de chaleur.

$$\text{PO}_4\text{H}_3 + n \text{NH}_3 \rightarrow \dots + Q \text{ Kcal}$$

n	0,5	1	2	3	6
Q	6,71	13,46	23,14	23,33	23,7

Tout cela est à relier au fait que les solutions de phosphate triammonique perdent une partie de leur ammoniac par chauffage très modéré.

Plus généralement, la faiblesse de la troisième fonction acide orthophosphorique ($K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$) explique que l'anion PO_4^{---} ne puisse jamais exister en solution; nous avons en effet:

$$\frac{[\text{PO}_4^{---}]}{[\text{PO}_4\text{H}^{--}]} = \frac{1,3 \cdot 10^{-12}}{[\text{H}^+]}$$

Pour qu'il y ait une proportion notable de l'anion PO_4^{---} , par exemple 10 % de l'acide phosphorique total, il faudrait que le pH soit supérieur à 11. C'est impossible pour une solution de phosphate triammonique, quelle que soit la concentration. Il est même inutile d'opérer avec un excès d'ammoniac, car la solution concentrée du commerce à 182 g/litre ne dépasse guère pH = 10; l'électrophorèse conduit d'ailleurs en ce cas à la même vitesse expérimentale de 5,7 μ /s quel que soit l'excès d'ammoniac. Il faudrait employer un phosphate trisodique ou tripotassique dans un large excès de base pour pouvoir libérer l'anion PO_4^{---} en proportion importante, mais nous savons de toute façon que la méthode des sondes est inapplicable aux sels de base forte.

d) Conclusion.

L'électrophorèse des sels ammoniques de polyacides permet souvent de déterminer la mobilité de chacun des anions, mais il convient de vérifier d'abord la composition ionique de la solution dans chaque cas particulier: c'est ainsi que l'électrophorèse d'un phosphate triammonique conduit à la mobilité de l'anion PO_4H^{--} , et non à celle de l'anion PO_4^{---} dont l'existence est purement théorique, en solution du moins.

e) Remarque.

Dans tous les exemples étudiés, la mobilité des anions provenant des dissociations successives d'un même acide croît avec la charge. Ce fait n'était nullement intuitif: l'augmentation de la force exercée par le champ agissant extérieur aurait pu être compensée par une hydratation plus poussée de l'ion. Il semble qu'il n'en soit rien.

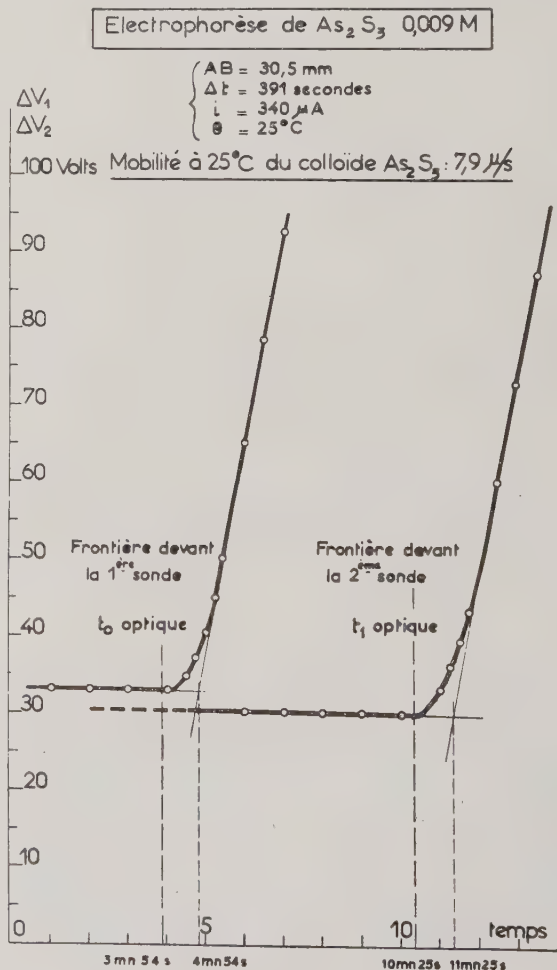
F. Électrophorèse des colloïdes.

Nous exposerons au chapitre IV les considérations théoriques sur la structure électrochimique des sols lyophobes qui permettent d'expliquer les faits expérimentaux. Quoi qu'il en soit, on constate que la méthode des sondes s'applique sans aucune modification au cas des colloïdes lyophobes « purs », c'est-à-dire tels que les « ions antagonistes » soient seuls présents dans le liquide intermicellaire: le sol se comporte alors comme un électrolyte fort, assimilable à un acide ou une base selon le signe du granule.

a) L'existence de l'Effet Tyndall donne une possibilité d'observation nouvelle: nous éclairons la branche du tube où se trouvent les sondes avec un faisceau intense de lumière

parallèle, dirigé selon l'axe du tube, et nous observons dans une direction perpendiculaire à l'aide d'une petite lunette que l'on peut déplacer à volonté dans le sens vertical. Les régions du tube où se trouvent des micelles colloïdales sont celles qui paraissent lumineuses dans le champ de la lunette. Le dispositif d'éclairage comprend un système optique composé de plusieurs lentilles et une source intense quasi ponctuelle (constituée par une lampe excitatrice de cellule photoélectrique, utilisée normalement pour la lecture des pistes sonores dans l'industrie cinématographique). L'ensemble est enfermé dans deux enceintes coaxiales munies de trous d'aération en chicane, telles qu'aucune lumière parasite ne vienne perturber l'expérience, un dégagement d'air comprimé évite un échauffement excessif. Pour augmenter le contraste entre régions obscures et régions lumineuses, le tube d'électrophorèse est fixé sur une plaque d'ébonite noire.

b) L'électrophorèse d'un sol de sulfure d'arsenic pur amène ainsi à la cathode l'apparition d'une couche d'eau optiquement vide et très résistante, séparée du reste du tube par une surface frontière parfaitement nette et plane, sauf au voisinage immédiat des parois, pourvu que le champ ne dépasse guère 10 à 20 v/cm (fig. 22). On ne peut parler d'une zone de transition, il s'agit bien d'une discontinuité indéniable. Le même phénomène s'observe avec un grand



nombre de colloïdes, lyophobes ou lyophiles: outre le sulfure d'arsenic, nous avons notamment étudié la silice col-

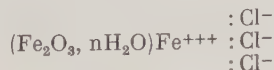
loïdale et le chlorure de polyvinyle, après dialyse prolongée naturellement.

Le déplacement électrophorétique des diverses micelles d'un même échantillon de sol se fait donc à la même vitesse, et l'on constate un *mouvement d'ensemble des particules*. La mesure des différences de potentiel ΔV_1 et ΔV_2 confirme ce résultat : ΔV_1 reste constante, tant que la surface frontière décelée optiquement n'atteint pas la première sonde. Sauf au voisinage de l'anode, la partie du tube occupée par un sol négatif ne subit donc aucune variation de composition (les termes « anode et cathode » sont à permuter, si le sol est positif).

c) L'effet Tyndall a donc permis de matérialiser dans le cas des colloïdes la surface frontière dont il est question dans la méthode des sondes. Il y a ainsi deux moyens de mesurer la mobilité d'un colloïde pur : soit par application pure et simple des règles données pour les acides forts et bases fortes, soit par observation visuelle directe de la frontière mobile. Les résultats sont toujours les mêmes, sauf si la présence d'impuretés (soumises elles aussi à l'électrophorèse) rend relativement indépendantes la présence des micelles et la conductivité globale du sol. Il en est ainsi si le colloïde est placé dans un milieu tampon ; en ce cas, l'observation directe est seule possible, les sondes ne servant qu'à évaluer correctement le champ agissant.

d) Dans le cas général, où on veut étudier la mobilité d'un colloïde en présence d'autres corps participant à l'électrolyse, les phénomènes qui les concernent ne doivent pas troubler la zone occupée par le sol. Une telle condition se réalise d'elle-même, si c'est le colloïde qui a la plus grande mobilité et si néanmoins sa conductivité propre est faible par rapport à celle du milieu. Sinon, il faut introduire lentement le sol à la partie inférieure du tube, sous une couche de son propre liquide intermicellaire dans lequel plongeront les électrodes : les phénomènes d'électrophorèse autres que le déplacement des micelles n'intéressent pas la partie du tube où se trouve le sol et la mobilité de ce dernier peut être déterminée avec précision, puisque le champ y est constant. Le plus souvent, la surface mobile étudiée présente une assez faible discontinuité électrique et il vaut mieux la repérer optiquement (indice de réfraction ou effet Tyndall). Il en est ainsi quand on étudie la mobilité des protéines en fonction du pH : le liquide intermicellaire est alors un mélange tampon généralement assez bon conducteur. Ce dispositif s'applique également dans de nombreux cas au mélange de colloïdes de même signe.

Remarque : l'instabilité éventuelle du colloïde pur peut créer des complications modifiant l'aspect de l'électrophorèse : nous avons ainsi étudié le cas du sol positif d'hydroxyde ferrique



obtenu en solution chlorhydrique 0,01 M par hydrolyse à l'ébullition d'une liqueur 0,0033 M en chlorure ferrique. Le colloïde se déplace par électrophorèse vers la cathode et il apparaît donc dans la branche anodique une surface frontière dont le déplacement est lié à la mobilité de la micelle. Par contre les phénomènes cathodiques présentent un aspect plus complexe : l'acide chlorhydrique tend à se concentrer à l'anode et il se forme ainsi au voisinage de la cathode une couche dépourvue d'acide et limitée par une surface frontière ayant la mobilité de l'anion Cl^- . Le sol positif d'hydroxyde ferrique, étant instable en l'absence d'acide chlorhydrique, flocule au fur et à mesure de l'extension de la couche d'eau cathodique et le précipité se retrouve au fond du tube d'électrophorèse.

Comme l'indique la figure 23, la colonne liquide se divise donc en trois fractions :

une couche anodique d'acide chlorhydrique ;
une zone centrale où subsistent le colloïde et l'acide ;
une couche cathodique d'eau pure.

Les deux surfaces de séparation se dirigent l'une vers l'autre avec les mobilités u_{Cl^-} à la cathode et $u_{(\text{Fe}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O})}$ à l'anode.

Il est facile de vérifier la position du colloïde à l'aide de l'effet Tyndall, et celle de l'acide en mesurant avec un papier indicateur le pH d'échantillons prélevés en divers points du tube. On peut aussi caractériser les ions Cl^- au moyen de nitrate d'argent : une goutte de ce réactif provoque la formation du précipité habituel à partir de la surface mobile seulement dans la branche cathodique, dès la surface libre du liquide dans la branche anodique.

Comme il y a concentration d'acide chlorhydrique à l'anode, on pourrait se demander si cela ne risque pas de dissoudre le colloïde à l'état de chlorure ferrique. Il n'en est rien, car plusieurs titrages à la soude indiquent un titre acide moyen 0,06 M au voisinage de l'anode. Or nous avons vérifié que le sol d'hydroxyde ferrique ne se dissolvait pas au bout d'une semaine dans de l'acide chlorhydrique décimormal. La disparition anodique du colloïde est donc bien due à son déplacement électrophorétique.

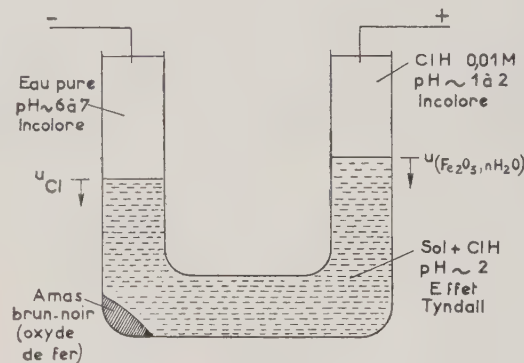


Fig. 23.

Le cas des sols négatifs obtenus en versant du chlorure ferrique concentré dans un gros excès de soude diluée est, par contre, beaucoup plus complexe, car il y a deux électrolytes, ClNa et NaOH , dans le liquide intermicellaire.

G. Électrophorèse des mélanges.

Des études en cours tentent d'appliquer la méthode des sondes au cas des mélanges comprenant plusieurs colloïdes ou électrolytes forts. Nous ne donnons ci-dessous que le principe de telles expériences et quelques résultats fragmentaires montrant la complexité des phénomènes.

En soumettant à l'électrophorèse un mélange de n constituants quelconques surmonté d'une couche comprenant seulement les $n-1$ premiers aux mêmes concentrations, on pourra calculer la mobilité du n^{e} dans les conditions considérées et ainsi successivement pour chacun d'eux. Dans quelques cas simples, la vérification est possible par la méthode des nombres de transport de HITTORF. Le procédé décrit au § C est donc absolument général, sous la réserve que l'on puisse mettre en évidence, par

voie électrométrique ou par voie optique, le déplacement de la surface séparant les deux mélanges — ce qui limite pratiquement le nombre des constituants ou la dilution de chacun d'eux! — Mais tout cela suppose essentiellement, non une indépendance totale des particules électrisées ions ou micelles, mais au moins la possibilité d'une séparation électrophorétique qui n'est pas toujours certaine.

Dans la mesure du possible, il vaut mieux remplir complètement le tube avec le mélange et déduire *simultanément* les diverses mobilités du diagramme électrique ou des observations optiques; un tel mode opératoire est possible pour les mélanges binaires. La mesure séparée des champs agissants exige seulement que la frontière la plus rapide ait dépassé la deuxième sonde nettement avant que l'autre n'atteigne la première; cela implique un certain rapport limite des concentrations et une distance suffisante entre l'électrode et la première sonde. Nous avons ainsi étudié les mélanges en proportions variables de sulfure d'arsenic et de silice colloïdale bien dialysée: pour une concentration totale ($\text{As}_2\text{S}_3 + \text{SiO}_2$) de $5 \cdot 10^{-2}$ M. il n'y a pas de séparation électrophorétique, l'apparence est exactement la même que s'il n'y avait qu'un seul colloïde; la mobilité commune varie régulièrement avec la composition, de la valeur correspondant à la silice seule ($3,5 \mu/\text{s}$) à celle du sulfure d'arsenic seul ($6,8 \mu/\text{s}$). Pour des concentrations totales moins fortes, la séparation se produit, mais sauf aux très grandes dilutions, on remarque une accélération de la silice et un ralentissement du sulfure d'arsenic.

On peut de la même façon étudier le comportement d'un sol négatif de conductivité faible en présence d'un acide fort. Le colloïde est observé optiquement et l'électrolyte par mesure continue de ΔV_1 et ΔV_2 : si les micelles sont plus rapides que les anions, le champ agissant, facilement mesurable, est le même pour le sol et pour l'acide; si c'est l'inverse, la mesure est pratiquement impossible par cette méthode, car la couche d'eau laissée derrière lui par un acide s'épuise continuellement et le champ n'y est pas vraiment constant.

L'étude d'un mélange de deux électrolytes, deux acides forts par exemple, est plus délicate, faute de pouvoir employer l'observation par voie optique, mais elle est possible.

Si les deux corps se déplacent indépendamment l'un de l'autre, les courbes donnant ΔV_1 et ΔV_2 présentent deux accidents (points anguleux) qui permettent de calculer le champ aussi bien dans le mélange que dans la zone intermédiaire entre les deux surfaces mobiles. Les formules sont assez compliquées, mais des recoupements nombreux dénotent une précision de 2 à 3 % environ pour le champ dans la couche intermédiaire. Ces deux surfaces n'existent d'ailleurs que jusqu'à un certain rapport de concentrations lié à celui des mobilités: la vitesse absolue de la deuxième frontière peut être très grande malgré une faible mobilité, si le constituant le plus lent est beaucoup plus dilué que l'autre. Il peut aussi se faire, pour des raisons variables avec chaque cas, que l'électrophorèse ne sépare pas les constituants, même en utilisant un bon rapport de concentration. Nous avons ainsi étudié les mélanges 0,001 N en proportions variables d'acides chlorhydrique et trichloracétique; ils ont montré une mobilité commune variant régulièrement de la valeur correspondant à ClH à celle de CCl_3COOH .

En résumé, il y a une méthode générale indiquée au début de ce paragraphe et un grand nombre de procédés particuliers s'adaptant aux divers cas.

Conclusion.

La méthode des sondes permet avant tout, une évaluation exacte du champ agissant; elle présente de plus l'avantage d'éviter la présence d'une solution indicatrice susceptible de perturber l'électrophorèse du corps étudié.

Mais son application correcte exige toujours la détermination préalable des espèces ioniques figurant dans la solution envisagée, sinon les confusions les plus graves peuvent se produire: c'est ainsi qu'une solution de phosphate triammonique ne saurait conduire à la mobilité de l'ion PO_4^{---} , car elle n'en contient pas, celui-ci n'ayant pas d'existence réelle à l'état dissout.

CHAPITRE III

Sur le vieillissement des sols de sulfure d'arsenic,

Obtenus par simple mélange de solutions arsénieuse et sulfhydrique, les sels de sulfure d'arsenic n'ont pas des propriétés électrochimiques strictement reproductibles d'un échantillon à l'autre. Ils subissent de plus un vieillissement très sensible, que nous avons étudié en mesurant conductivité, pH et acidité totale en fonction du temps. L'apparition d'acide sulfurique a été mise en évidence, ainsi que le rôle prépondérant joué par un bon contact entre air et solution colloïdale.

Introduction.

Nos études électrochimiques sur le sulfure d'arsenic colloïdal telles que nous les exposons au chapitre IV, se sont heurtées à un certain nombre d'échecs initiaux, qui ne pouvaient être dus qu'à des variations des propriétés du sol de As_2S_3 , soit d'un échantillon à l'autre, soit dans le temps pour un échantillon donné. D'où l'utilité d'une étude préalable, portant sur la non reproductibilité et le vieillissement des sols de sulfure d'arsenic.

I. — Non reproductibilité des sols.

A. — Obtention d'un sol de sulfure d'arsenic.

Il suffit de mélanger en proportions convenables les solutions d'anhydride arsénieux et d'acide sulfhydrique pour obtenir le sulfure d'arsenic, sous forme colloïdale, selon la réaction (*):



Nous avons choisi le sulfure d'arsenic comme sujet d'étude, précisément parce que son obtention à l'état pur ne présente aucune difficulté: toute dialyse est inutile, puisque le second corps formé en même temps que As_2S_3 n'est autre que de l'eau. Les seules impuretés possibles consistent en un excès éventuel de l'un des constituants.

a) Dosages des solutions arsénieuse et sulfhydrique.

L'anhydride arsénieux utilisé est un produit RP anhydre; une masse exactement connue est dissoute dans l'eau bouillante et le volume est ensuite, après refroidissement, étendu à un litre. Le titre de la liqueur obtenue est contrôlé par dosage volumétrique à l'aide d'une solution d'iode connue, en présence de bicarbonate de sodium:



L'anhydride arsénieux étant peu soluble dans l'eau, nous ne dépassons guère, en pratique, la concentration de 0,03 M. Quant à la solution d'hydrogène sulfuré, elle se dose également par iodométrie: la prise est additionnée d'une quantité d'iode connue, plus que suffisante, et l'excès d'iode est titré par une liqueur d'hyposulfite de titre connu.



(*) Nous avons admis que le sulfure d'arsenic colloïdal avait pour formule As_2S_3 , les légers écarts éventuels étant attribués à l'adsorption de SH_2 ou As_2O_3 . Certains auteurs affirment cependant que les écarts sont systématiques et importants. Il faudrait reprendre ce point.

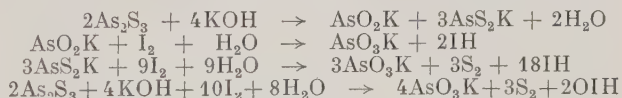
En pratique, il ne convient pas d'employer des solutions sulfhydriques contenant plus de 75 millimolécules grammes par litre: au delà en effet, par suite d'un dégazage progressif, le titre ne peut plus être considéré comme suffisamment constant pendant la durée d'utilisation.

Remarque:

Nous avons envisagé de contrôler à chaque instant par mesure de la conductivité le titre en SH_2 de la solution sulfhydrique: le dégazage progressif n'aurait plus été aussi gênant. Cet essai ne conduit pas à des résultats suffisamment précis. Il en est d'ailleurs de même pour les solutions de As_2O_3 . Cela tient évidemment à la faiblesse des acides arsénieux et sulfhydrique. En définitive, nous nous contentons de doser iodométriquement la solution sulfhydrique avant et après utilisation, en rejetant toute expérience manifestant une variation du titre de plus de 10 %, ce qui ne se produit d'ailleurs jamais, en fait, pour des concentrations inférieures à 10^{-2} M.

b) Titre de la solution colloïdale obtenue:

Connaissant les concentrations des solutions arsénieuse et sulfhydrique, on peut obtenir un sol de sulfure d'arsenic de titre quelconque, en présence de n'importe quel excès de l'un ou l'autre des constituants. Néanmoins, on ne dépasse guère, par simple mélange, la concentration 10^{-2} M en As_2S_3 , car nous avons vu qu'il était impossible de fabriquer des solutions concentrées arsénieuse ou sulfhydrique. Cela est suffisant dans la plupart des cas; s'il est nécessaire d'obtenir une solution colloïdale plus concentrée, on procède à des dissolutions alternées d'anhydride arsénieux et de gaz sulfhydrique, par petites quantités. Le titre du sol de sulfure d'arsenic est vérifié après dissolution dans la potasse en ajoutant un excès connu d'iode titré



L'excès d'iode est déterminé à l'aide d'une liqueur titrée d'hyposulfite. En définitive, 10 molécules I_2 correspondent à 2 molécules de sulfure d'arsenic.

Il s'agit le plus souvent d'éviter tout excès de l'un quelconque des constituants, c'est-à-dire d'obtenir un colloïde pur. Comme la légère erreur commise sur la concentration de la solution sulfhydrique rend très délicat le bon ajustement des volumes, nous employons alors l'artifice suivant: le mélange des deux liqueurs arsénieuse et sulfhydrique se fait avec un faible excès de SH_2 que l'on élimine ensuite par ébullition sous vide. L'expérience montre que les propriétés des sols ainsi traités sont nettement plus constantes que celles des sols non soumis à ébullition. Cela nous amène à signaler un point très important, la non-reproductivité des solutions colloïdales.

B. — Non reproductibilité des sols.

Quel que soit le soin apporté à normaliser dans les moindres détails le mode de préparation, deux échantillons de même concentration moléculaire ne présentent jamais exactement les mêmes propriétés, même si les liqueurs arsénieuse et sulfhydrique de base sont les mêmes. La conductivité électrique à une température fixe (25° C) constitue un excellent critère permettant de mettre en évidence ce caractère de non reproductibilité rigoureuse. C'est ainsi que plusieurs échantillons de sulfure d'arsenic colloïdal 10^{-2} M manifestent à 25° C les conductivités suivantes :

28,5 21 30 26 et 27 $\mu\text{mhos/cm}$

L'écart maximum vis à vis de la moyenne est donc de $\pm 10\%$ environ. La même incertitude se retrouve quand on mesure le pH ou la mobilité électrophorétique. Comme ces variations s'accompagnent souvent d'une modification d'aspect et d'opalescence du sol, nous supposons que ces divers échantillons de même origine diffèrent essentiellement par leur degré de dispersion, plus précisément par leur courbe de répartition granulométrique. Une telle hypothèse n'a rien de choquant : il est pratiquement impossible de mélanger deux masses liquides de façon absolument immuable à l'échelle moléculaire. Le nombre des germes de cristallisation peut donc être très variable, et par voie de conséquence, il en est de même de la granulométrie de la solution colloïdale. Il faut aussi tenir compte de l'imperfection des mesures de volume : l'excès inévitable de l'un ou de l'autre des constituants n'est pas constant d'un échantillon à un autre, ce qui modifie sensiblement les propriétés du sol, ainsi que nous le montrerons plus loin en application des lois de l'adsorption. Il est néanmoins probable que la variation de granulométrie a une influence prépondérante, mais nous n'avons pas pu le vérifier, faute d'un microscope à fond noir avec dispositif de numération des particules (22, 23, 24).

La conclusion pratique à tirer de ces faits est fort simple :

S'il faut comparer le comportement de plusieurs échantillons identiques de sol placés dans des conditions différentes, les échantillons en question ne doivent jamais être préparés séparément, mais toujours obtenus par division d'une même solution colloïdale de base.

II. — Vieillessement des sols.

Le facteur « temps » joue également un rôle important dans l'étude des solutions colloïdales en général : celle de sulfure d'arsenic ne fait pas exception et nous avons étudié son « vieillissement » c'est-à-dire l'évolution progressive de ses propriétés, en examinant diverses grandeurs physiques aisément mesurables. D'une façon générale, la conductivité augmente, et le pH s'abaisse, ce qui traduit donc l'apparition d'une acidité ; cette règle s'applique dans tous les cas au sulfure d'arsenic colloïdal, qu'il y ait ou non excès de l'un des constituants As_2O_3 et SH_2 .

A. — Variation de la conductivité des mélanges $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{SH}_2$

a) Influence de la température.

Il convient d'abord de savoir ramener à la température de référence de 25° C les mesures de conductivité faites à des températures quelconques.

Nous avons opéré entre 10 et 60° C sur sept mélanges en proportions variables $\text{As}_2\text{O}_3 + n\text{SH}_2$. La loi reliant conductivité et température est très sensiblement linéaire :

$$\lambda_0 = \lambda_{25}[1 + \alpha(\theta - 25)] \quad \text{avec} \quad \alpha \neq 0,020$$

Ce résultat peut être prévu a priori, puisque l'augmentation de conductivité du sol traduit seulement la diminution de viscosité du liquide intermicellaire, à savoir l'eau. Il n'y a donc pas de raison pour que le coefficient de température ne soit pas, approximativement, le même pour un sol et pour un électrolyte.

Nous avons également vérifié, grâce à la « méthode des sondes » précédemment décrite, que la mobilité électrophorétique des particules colloïdales de sulfure d'arsenic varie linéairement avec la température :

$$u_0 = u_{25}[1 + \beta(\theta - 25)] \quad \text{avec} \quad \beta \neq 0,023$$

Les coefficients α et β sont voisins, mais non rigoureusement égaux, ce qui s'explique par le fait que la conductivité fait aussi intervenir les ions présents dans le liquide intermicellaire et que certains de ceux-ci ont un coefficient de température $\frac{1}{u_{25}} \frac{du}{d\theta}$ anormalement faible (ions H^+ : $\beta = 0,016$).

b) Influence du vieillissement :

Notre but est surtout de déterminer la durée d'utilisation possible d'un sol de sulfure d'arsenic, nous avons étudié cependant, plus généralement, la variation de la conductivité avec le temps pour des mélanges $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{SH}_2$ en proportions quelconques, mais tels que la somme des concentrations moléculaires soit constante (en supposant non combinés l'anhydride arsénieux et l'hydrogène sulfuré). Le colloïde pur correspond ainsi à la composition As_2O_3 : 25 % et SH_2 : 75 %. Dans toutes les expériences, la conductivité de chacun des mélanges augmente fortement en fonction du temps, tout au moins si les flacons sont abandonnés sans précaution spéciale, à la lumière, à température ordinaire et au contact de l'air. L'une de nos expériences portait sur sept échantillons ayant les compositions indiquées ci-dessous :

Les résultats, ramenés à 25° C et exprimés en $\mu\text{mhos/cm}$ sont rassemblés dans le tableau XVI :

TABEAU XVI

Échantillon N°	1	2	3	4	5	6	7
As_2O_3 en 10^{-3} M	20	15	10	5	3	1	—
SH_2 en 10^{-3} M	—	5	10	15	71	19	20
Conductivité							
1 ^{er} jour	8	27	22,5	28,5	24	18	28,5
2 ^e jour	8	35	42	54	87	80	22
4 ^e jour	8	58	76	95	190	216	22
6 ^e jour	8	91	113	138	256	338	24
8 ^e jour	8,5	119	154	173	298	446	25
10 ^e jour	9,5	138	184	202	330	505	28
13 ^e jour	10,5	172	204	222	353	553	28,7
20 ^e jour	11	234	289	325	485	678	32
30 ^e jour	15	280	354	384	535	715	36

Le graphique n° 24 représente, pour chaque échantillon, la variation de la conductivité en fonction de la durée de vieillissement : on voit que l'accroissement de conductivité est considérable pour tous les mélanges, sauf pour les solutions arsénieuses et sulfhydriques pures. Notons d'ailleurs que la conductivité de la solution de SH_2 commence par diminuer de 28,5 à 22 $\mu\text{mhos/cm}$: cela tient sans doute à un dégazage progressif, dont l'effet contrarie le phénomène général de vieillissement.

Le graphique n° 25 indique la conductivité en fonction de la composition du binaire $\text{As}_2\text{O}_3 - \text{SH}_2$ pour des durées de vieillissement données. On notera surtout l'absence de particularité notable pour la composition stœchiomé-

trique $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{SH}_2$, c'est-à-dire pour la solution colloïdale de As_2S_3 pure. Néanmoins, quand on attend un temps

TABLEAU XVII

Echantillon N°	1	2	3	4	5	6	7
λ_{25} ($\mu\text{mhos/cm}$)	263	470	850	1 300	1 060	860	195

Conclusion.

Rien ne prouve que les divers échantillons aient la même granulométrie ainsi que nous l'avons montré au début de cet exposé et cela pourrait ôter toute signification à notre réseau de courbes. Pour atténuer cet inconvénient, nous versons progressivement une solution sulfhydrique dans la liqueur arsénieuse et faisons des prélèvements périodiques, dont la composition est calculable aisément, connaissant les volumes employés et les titres des réactifs. Il ne reste plus qu'à diluer ces prélèvements à l'eau distillée pour atteindre la concentration molaire globale $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{SH}_2$ fixée a priori. Grâce à ce procédé, nos courbes sont cohérentes, ainsi qu'en témoigne le graphique. Naturellement, elles ne sont pas reproductibles rigoureusement d'une expérience à l'autre, mais l'aspect général subsiste.

En tous cas, on en tire une conclusion pratique fort importante :

« Le sol de sulfure d'arsenic doit être utilisé immédiatement après sa fabrication. »

B. — Variation de l'acidité des mélanges $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{SH}_2$

a) Abaissement du pH.

Parallèlement à l'augmentation de leur conductivité, les sols de sulfure d'arsenic deviennent de plus en plus acides en vieillissant, et cela, quel que soit l'excès éventuel de l'un des constituants. L'expérience a été poursuivie sur divers échantillons durant un an : la baisse de pH atteint en moyenne une unité. C'est ainsi qu'un sol pur, de titre moléculaire 0,005 M en As_2S_3 , est passé de pH = 3,60 à pH = 2,20 tandis que sa conductivité à 25° C augmentait de 40 à 1 320 $\mu\text{mhos/cm}$. On peut remarquer que, s'il s'agissait d'un acide pur, un rapport de conductivité de 1 320 à 40 correspondrait à une baisse de pH de 1,5 unité, soit sensiblement la variation effectivement constatée pour le sol. Nous pouvons donc écrire :

$$\log \lambda_f - \log \lambda_i = \Delta(\text{pH})$$

b) Augmentation de l'acidité totale.

Nous montrerons plus loin qu'un sol de sulfure d'arsenic présente suffisamment d'analogie avec un acide pour pouvoir être dosé conductimétriquement ou potentiométriquement, à l'aide d'une liqueur basique titrée : on détermine ainsi ce que nous appellerons l'acidité totale du sol. Le tableau XVIII indique la variation de cette grandeur en fonction du temps pour deux échantillons 0,01 M en As_2S_3 , abandonnés sans précautions spéciales au contact de l'air, dans les béchers recouverts de verres de montre :

TABLEAU XVIII

Durée de vieillissement	Acidité totale du sol en millieq. g/litre.	
	Echantillon N° 1	Echantillon N° 2
30 minutes	0,26	0,26
1 jour	0,28	0,28
2 jours	0,30	0,37
3 jours	0,40	0,40
5 jours	0,46	0,45
8 jours	0,54	0,50
13 jours	0,66	0,60

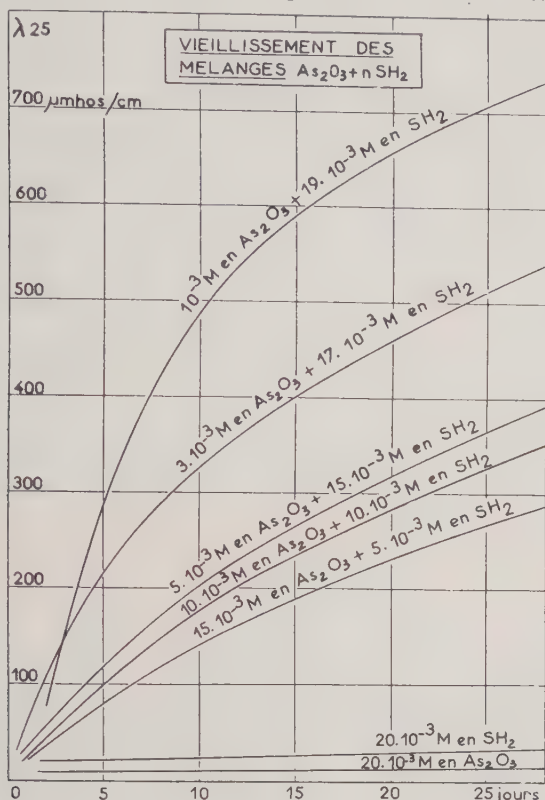


Fig. 24.

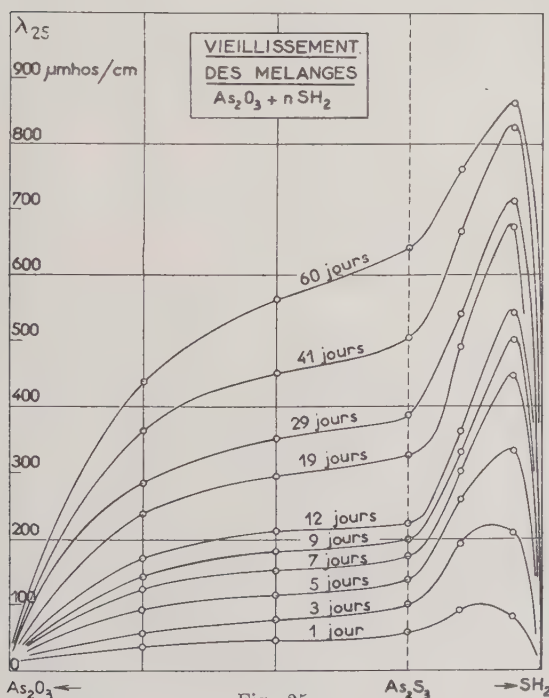


Fig. 25.

suffisant, le maximum de conductivité se déplace et tend vers la composition As_2O_3 : c'est ainsi que la conductivité des sept échantillons précédents est, au bout de deux ans, donnée par le tableau XVII :

Les deux échantillons proviennent de la division d'un même sol en deux fractions. Les chiffres obtenus ne sont pourtant pas rigoureusement identiques, les deux échan-

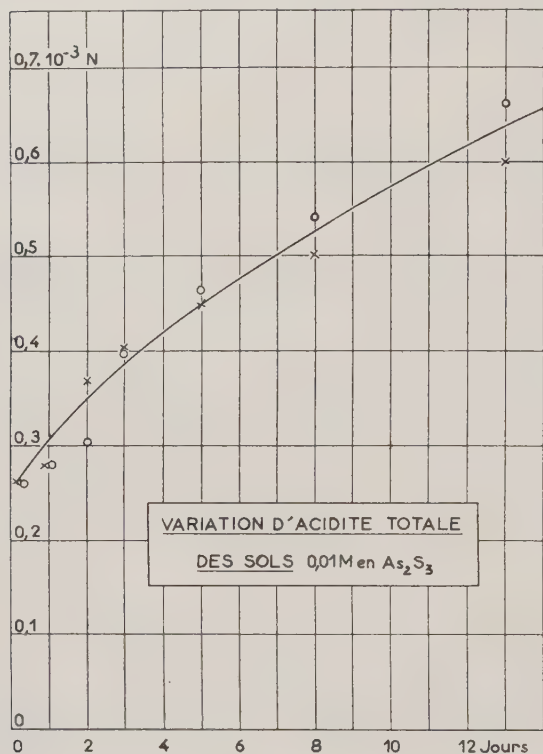


Fig. 26.

tilons vieillissant chacun pour leur compte. La figure 26 montre néanmoins une analogie de comportement très poussée, mettant en évidence deux faits essentiels :

- 1° augmentation de l'acidité totale avec le temps.
- 2° existence d'une acidité non nulle dès la formation du sol.

L'abaissement du pH au cours du vieillissement laissait prévoir le premier résultat. Le second est plus inattendu ; il fera l'objet d'une étude approfondie au cours du prochain chapitre.

C. — Nature de l'acidité des mélanges $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{SH}_2$

a) Apparition d'une impureté électrolytique.

Laissant à part la question de l'acidité initiale, l'augmentation de l'acidité totale en cours de vieillissement peut s'expliquer simplement par la présence dans le liquide intermicellaire d'une impureté électrolytique se formant progressivement avec le temps. Ce phénomène se produirait indifféremment en présence d'un excès d'anhydride arsénieux ou d'un excès d'hydrogène sulfuré, d'après notre étude sur la conductivité des mélanges binaires $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{SH}_2$. Le réseau des courbes montre de plus qu'une faible quantité de sulfure d'arsenic colloïdal suffit à catalyser la réaction de formation, qui ne se produit guère dans les solutions arsénieuses ou sulfhydrique pures.

Pour vérifier cette hypothèse, le plus simple est d'exa-

miner le liquide obtenu par ultrafiltration des mélanges $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{SH}_2$. Il n'est pas absolument certain que le liquide intermicellaire soit identique à l'ultrafiltrat, car la membrane de collodion pourrait retenir certaines impuretés soit par réaction chimique, soit plus probablement par adsorption. Elle pourrait aussi, inversement, se dissoudre partiellement et ajouter une impureté à l'ultrafiltrat. Ces deux éventualités ne se produisent pas avec les membranes que nous avons employées. On le vérifie en ultrafiltrant de l'eau distillée et des solutions diluées titrées de divers acides minéraux : le liquide est presque identique (conductivité, acidité libre, acidité totale...) avant et après passage à travers la membrane. Dans ces conditions, nous considérons comme certain que toute impureté électrolytique figurant dans l'ultrafiltrat provient du liquide intermicellaire. Cela n'implique d'ailleurs pas une identité des deux liquides : l'ultrafiltrat ne contient naturellement pas les ions positifs qui équilibrent la charge électrique négative des particules colloïdales dans l'hydrosol de sulfure d'arsenic (25).

L'examen de l'ultrafiltrat d'un sol en cours de vieillissement montre que l'augmentation d'acidité est la même pour le sol et pour l'ultrafiltrat : elle est donc bien due à une impureté électrolytique apparaissant peu à peu dans le liquide intermicellaire.

b) Cas des sols de As_2S_3 avec excès de SH_2 (26).

Nous avons cherché à mettre en évidence par analyse chimique l'impureté électrolytique en question. Notre étude porte essentiellement sur les sols avec excès d'hydrogène sulfuré, car c'est, en principe, le cas des solutions colloïdales fabriquées selon la méthode indiquée ci-dessus. Il est facile de vérifier la présence de cet excès d'hydrogène sulfuré, en ajoutant un peu d'anhydride arsénieux à l'ultrafiltrat qui, en ce cas, jaunit immédiatement de façon sensible même pour de très faibles concentrations. On reconnaît de même un sol avec excès d'anhydride arsénieux, par addition à l'ultrafiltrat d'une quantité minime de solution sulfhydrique. L'observation visuelle est généralement suffisante, mais une plus grande sensibilité peut être obtenue à l'aide d'un colorimètre par absorption muni de filtres colorés ; l'observation de l'effet Tyndall ne donne pas, pratiquement, d'aussi bons résultats.

Le fait essentiel est qu'une addition de nitrate de baryum en milieu nitrique provoque l'apparition dans l'ultrafiltrat d'un précipité blanc très visible, traduisant la présence d'acide sulfurique.

On peut donc doser gravimétriquement l'acidité « parasite » d'un sol de sulfure d'arsenic avec excès d'hydrogène sulfuré, en opérant sur son ultrafiltrat (Il n'est naturellement pas possible de traiter directement le sol lui-même, car l'addition de nitrate de baryum en provoquerait la floculation au moins partielle). Le seul inconvénient de cette méthode est d'exiger des volumes de l'ordre de 100 cm³ au moins, alors que nos ultrafiltres ne produisent guère plus de 10 cm³ par heure : le sol a donc le temps de se modifier notablement pendant la durée nécessaire à l'obtention d'un aussi grand volume.

Dans ces conditions, il vaut mieux opérer néphélométriquement en comparant l'ultrafiltrat inconnu à une série de solutions sulfuriques de titres croissants bien connus : la même quantité de nitrate de baryum est ajoutée à des volumes égaux de solutions étalons et de l'ultrafiltrat et il n'y a plus qu'à comparer les coefficients d'absorption (pour une longueur d'onde quelconque) des suspensions de sulfate de baryum ainsi obtenues. Le résultat n'est qu'approché, car la granulométrie de la suspension en modifie la transparence à concentration pondérale fixe, et un phénomène de sédimentation peut intervenir, mais on retrouve assez bien les chiffres indiqués par dosages conductimétrique ou potentiométrique : ainsi un sol ayant

vieilli à l'air pendant 14 jours présente une acidité totale de :

$1,7 \cdot 10^{-3}$ M par dosage conductimétrique à la soude 10^{-2} M
 $1,8 \cdot 10^{-3}$ M par dosage potentiométrique à la soude 10^{-2} M
 $1,7 \cdot 10^{-3}$ M par dosage gravimétrique sous forme de SO_4Ba
 $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ M par dosage néphélométrique sous forme de SO_4Ba

L'accord est satisfaisant, mais ce sont les dosages conductimétrique et potentiométrique qui sont les plus commodes, l'emploi d'une micro-burette pour verser le réactif de titration permettant d'opérer rapidement sur quelques centimètres cubes d'ultrafiltrat seulement, avec une erreur maximum de l'ordre de 5 %. Tous nos dosages s'effectuent en conséquence par observation de la conductivité ou du pH.

c) *Cas des sols de As_2S_3 avec excès de As_2O_3 .*

Ce cas n'a été étudié que sommairement, mais semble analogue : la conductivité et l'acidité croissent avec le temps, et l'analyse met en évidence dans l'ultrafiltrat d'un sol vieilli une impureté acide qui est sans doute AsO_4H_3 , si l'on en croit la coloration jaune peu prononcée obtenue par addition de réactif molybdique.

D. — *Facteurs influant sur le vieillissement.*

a) *Influence de l'oxygène dissout.*

Faisons longuement barboter de l'air exempt de gaz carbonique dans un sol 10^{-2} M en sulfure d'arsenic et comparons ce sol à un échantillon témoin initialement identique, mais conservé à l'abri de l'air dans un flacon hermétiquement fermé. La teneur en oxygène dissout est ainsi maintenue constante dans le premier sol ce qui permet d'atteindre une oxydation plus poussée que dans le flacon bouché émeri. Le tableau XIX rend compte des résultats obtenus en mesurant conductivité, pH et acidité totale (a) au cours du vieillissement de sols 10^{-3} M en As_2S_3 .

TABLEAU XIX

		Avec barbotage d'air		Témoin à l'abri de l'air
		Sol N° 1	Sol N° 2	
Après 30 minutes	λ	73	73	73
	pH	3,35	3,35	3,35
Après 1 jour	λ	154	151	
	pH	3,25	3,25	
Après 2 jours	λ	198	187	
	pH	3,15	3,15	
Après 14 jours	λ	408	410	60
	pH	2,9	2,9	3,8
	a	$1,35 \cdot 10^{-3}\text{N}$	$1,35 \cdot 10^{-3}\text{N}$	$0,18 \cdot 10^{-3}\text{N}$

La diminution de conductivité et d'acidité de l'échantillon témoin est due, sans doute, à une variation du degré de dispersion du sol. Mais cette expérience met en évidence, avant tout, l'influence primordiale de l'oxygène dissout.

b) *Influence de la température.*

Pour l'étudier, nous avons abandonné pendant deux mois trois flacons bouchés émeri et remplis initialement avec le même sol, les deux premiers aux températures fixes de 5 et 17° C et le troisième à la température variable d'une

salle de laboratoire. Ce dernier s'est troublé, alors que les autres demeuraient limpides, mais les conductivités n'ont pratiquement pas varié pour les trois échantillons.

L'influence de la température sur le vieillissement des sols paraît donc faible, mais cela n'est pas certain : la fixité des propriétés électriques du sol dans cet essai tient peut être simplement au fait que les flacons sont hermétiquement bouchés et complètement pleins : il n'y a pratiquement pas de contact entre l'air et le sulfure d'arsenic colloïdal, ce qui limite à l'extrême l'oxydation en acide sulfurique.

c) *Influence du degré de dispersion.*

N'ayant pas de microscope à fond noir permettant le le dénombrement des particules colloïdales, nous n'avons pu que comparer le comportement d'un sol et celui d'une

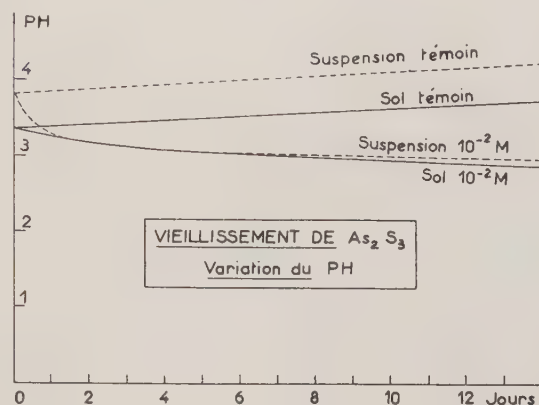


Fig. 27.

suspension grossière de sulfure d'arsenic ayant même concentration pondérale. Les deux barboteurs contenant le sol et la suspension sont placés en série et balayés par la même quantité d'air exempt de gaz carbonique à la température du laboratoire. Deux échantillons témoins sont conservés

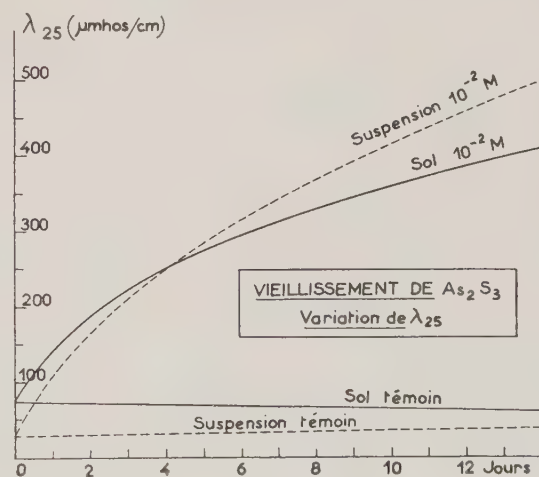


Fig. 28.

en flacons hermétiquement bouchés. Le vieillissement est suivi par mesure de la conductivité et du pH. Les résultats obtenus sont traduits par les diverses courbes des figures 27 et 28. Nous avons aussi déterminé après 14 jours de vieillissement

l'acidité totale (α) des divers flacons, les résultats étant rassemblés dans le tableau XX.

TABLEAU XX

	λ_{25}	pH	α
Sol 10^{-2} M :			
{ barbotage d'air	409	2,9	$1,35 \cdot 10^{-3}N$
{ à l'abri de l'air	60	3,8	$0,18 \cdot 10^{-3}N$
Suspension 10^{-2} M :			
{ barbotage d'air	505	3,0	$1,8 \cdot 10^{-3}$
{ à l'abri de l'air	34,5	4,3	$0,09 \cdot 10^{-3}$

L'influence du degré de dispersion est donc négligeable, ce qui écarte, en principe, l'hypothèse d'une réaction interphase entre le sulfure d'arsenic solide et l'oxygène dissout. Il semble que l'oxydation porte sur l'hydrogène sulfuré ou l'acide arsénieux en excès, présent dans le liquide intermicellaire à l'état partiellement dissocié. Nous avons cependant signalé qu'une solution sulfhydrique ou arsénieuse pure ne se modifiait que faiblement par vieillissement, ce qui conduit à admettre un effet catalytique du sulfure d'arsenic en suspension. Mais une autre objection subsiste, plus difficile à lever : un sol pur 10^{-2} M en sulfure d'arsenic présente souvent au bout d'un mois une acidité $3 \cdot 10^{-3}$ M en acide sulfurique, ce qui suppose un excès initial égal en acide sulfhydrique, donc une erreur de 10 % dans le dosage des solutions arsénieuses ou sulfhydrique, erreur assez étonnante par son importance et son caractère apparemment systématique. Nous ne concluons donc pas sur le mécanisme d'oxydation des sols de sulfure d'arsenic.

III. — Essais de purification des sols vieillis.

Nous avons cherché à éliminer l'acidité formée par vieillissement, à l'aide des moyens de purification classiques, dialyse et électrodialyse : ils donnent toute satisfaction pour

de cette eau n'a pas amené de changement dans les résultats il n'a donc pas été poursuivi, pour des raisons de simplicité évidentes.

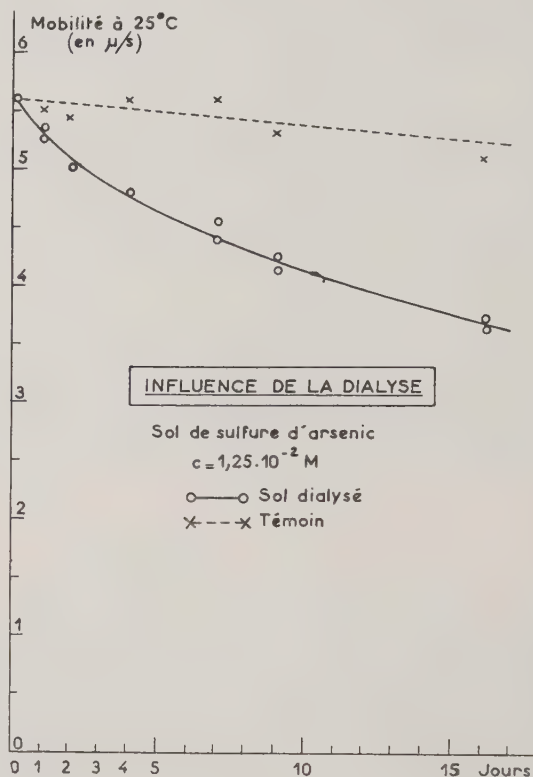


Fig. 29.

Tout en comparant à un échantillon témoin, nous avons suivi l'évolution de deux sols de sulfure d'arsenic $1,25 \cdot 10^{-2}$ M en mesurant conductivité, pH et mobilité en fonction du temps de dialyse. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XXI.

TABLEAU XXI

Temps de dialyse (en jours)	0	1	2	4	7	9	16
Conductivité ($\mu mhos/cm$).....							
{ Sol N° 1	94	111	145	192	250	248	310
{ Sol N° 2	94	110	146	192	252	243	240
{ Témoin	94	110	123	167	198	226	460
pH							
{ Sol N° 1	3,4	3,3	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
{ Sol N° 2	3,4	3,3	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
{ Témoin	3,4	3,3	3,2	3,2	3,1	3,0	3,9
Mobilité (en μ/s) (si H = 1 v/cm).....							
{ Sol N° 1	5,6	5,2	5,0	4,8	4,5	4,2	3,7
{ Sol N° 2	5,6	5,3	5,0	4,8	4,4	4,1	3,6
{ Témoin	5,6	5,5	5,4	5,6	5,6	5,3	5,1

de nombreux sols, ceux de silice notamment, mais non pour ceux de sulfure d'arsenic, ainsi que nous allons le montrer.

A. — Essai de dialyse (27, 28, 29).

Chaque dialyseur contient 500 cm³ de solution colloïdale pour une surface dialysant de 125 cm² environ; l'eau distillée, surveillée par mesure de sa conductivité, est changée plusieurs fois par jour. Un essai de renouvellement continu

L'influence de la dialyse sur la mobilité électrophorétique semble très nette. En accord avec la conception de la structure du sol de sulfure d'arsenic que nous exposerons plus loin, on peut admettre que la purification du liquide intermicellaire entraîne un déplacement progressif de l'équilibre d'adsorption à la surface des granules colloïdaux, d'où un abaissement de leur charge et par conséquent de leur mobilité, ainsi qu'il apparaît sur la figure 29.

L'influence de la dialyse sur la conductivité et l'acidité libre est mise en évidence par les figures 30 et 31 : ces deux grandeurs électrochimiques commencent par croître assez

sensiblement avant de se stabiliser à une valeur à peu près constante, tandis que le vieillissement du témoin le rend toujours plus acide et plus conducteur.

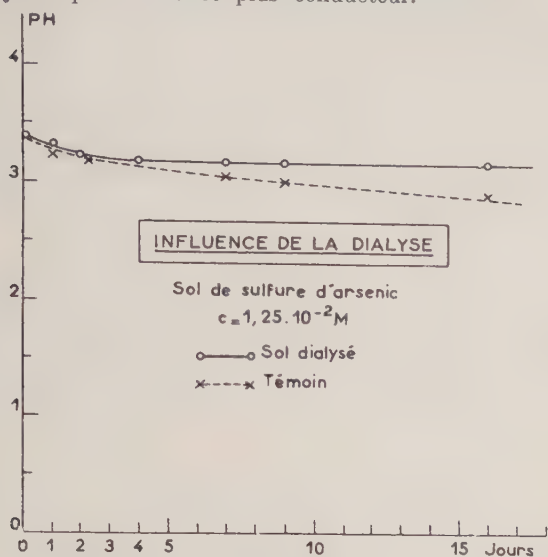


Fig. 30.

Le comportement du sol dialysé s'explique vraisemblablement par l'ampleur de la surface libre en contact avec l'air : le sol s'oxyde à une vitesse fixe et assez grande,

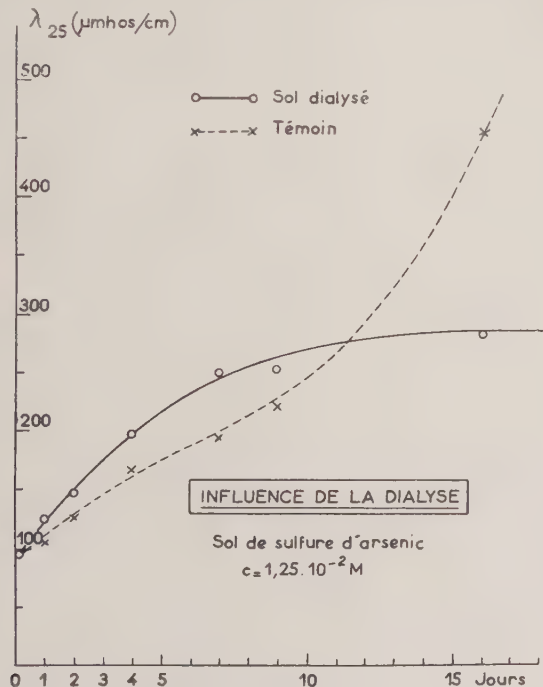


Fig. 31.

tandis que l'élimination par dialyse de l'acide ainsi formé s'opère à une allure d'autant plus élevée qu'il y a plus d'acide dans le liquide intermicellaire. Il existe donc pour le sol, en cours de dialyse, une concentration d'équilibre en acide libre, assurant l'égalité des vitesses de formation et d'élimination de ce même acide. Il conviendrait d'opérer sous vide, ou en atmosphère inerte (azote), mais nous n'avons pas encore effectué cet essai. Le vieillissement des sols de sulfure d'arsenic ne constituait en effet

pour nous qu'une étude annexe, et il était beaucoup plus simple de préparer à chaque fois le sol frais nécessaire.

B. — Essai d'électrodialyse.

Le processus de dialyse se révélant trop lent, il est logique de l'accélérer par voie électrophorétique. Notre appareil est constitué par un tube de quatre centimètres de diamètre ayant la forme indiquée par le schéma 32.

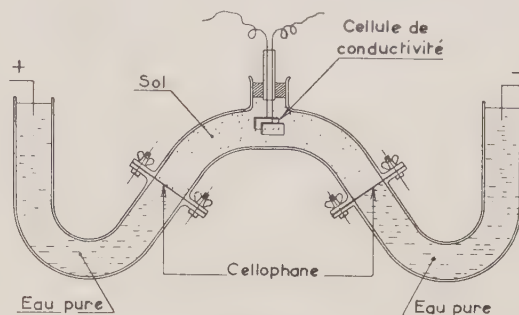


Fig. 32.

Des parois hémiperméables en cellophane, retenant les micelles colloïdales mais non les ions, le divisent en trois compartiments. Le sol est placé dans la partie centrale, à l'abri de l'air, et les ions présents dans le liquide intermicellaire sont entraînés par le champ électrique vers les régions anodique ou cathodique, régions occupées par de l'eau distillée que l'on renouvelle périodiquement.

Le sol utilisé dans cette expérience est préparé avec un léger excès volontaire d'hydrogène sulfuré, puis porté à l'ébullition et ajusté à la concentration $10^{-2} M$. La densité de courant est de $50 \mu A/cm^2$ environ, ce qui exige une tension d'alimentation voisine de 10KV. L'évolution du sol est suivie par mesure de la conductivité grâce à une petite cellule de mesure sans cloche de protection dont la tige traverse un bouchon de caoutchouc. Ce dispositif souple permet d'agiter la solution colloïdale sans faire pénétrer d'air dans l'appareil. Une telle agitation est nécessaire pour réhomogénéiser le liquide avant chaque mesure, les inégalités locales de concentration provenant non seulement de la migration électrophorétique des micelles, mais aussi de la canalisation des lignes de courant par les électrodes de la cellule de conductivité.

L'expérience est poursuivie pendant 24 jours et le tableau XXII indique la conductivité du sol λ_{25} (en $\mu mhos/cm$) en fonction de la quantité d'électricité Q (en coulombs) ayant traversé l'appareil.

TABLEAU XXII

Q	0	22	100	250	400	600	800	1 000
λ_{25}	46	78	110	182	253	310	353	415

TABLEAU XXIII

	λ_{25}	pH	$u(\mu/s)$	Acidité sulfurique totale
Sol	415	3,1	5,1	$0,65 \cdot 10^{-4} N$
Témoin	400	3,1	5,0	$0,60 \cdot 10^{-3} N$

La conductivité n'a pas cessé de croître avec le temps, malgré l'électrodialyse, et il n'y a pas de différence sensible entre le sol électrodialysé et un échantillon témoin conservé simplement dans un bécher couvert d'un verre de montre, ainsi qu'il ressort du tableau XXII.

La recherche des anions s'effectue sur les ultrafiltrats. Une addition de nitrate de baryum en milieu nitrique met en évidence la présence d'acide sulfurique, que l'on dose

ensuite conductimétriquement à l'aide d'une liqueur titrée de soude 10^{-3} N. On remarque qu'une solution sulfurique $0,60.10^{-3}$ N a une conductivité à 18° C voisine de 300 $\mu\text{mhos/cm}$: la présence de micelles chargées explique la valeur plus élevée (400 $\mu\text{mhos/cm}$) observée sur le sol lui-même.

Conclusion pratique.

Nos essais de dialyse et d'électrodialyse ne donnent pas les résultats attendus parce que la vitesse de formation des ions sulfuriques est supérieure à leur vitesse d'éli-

mination. Il est hautement probable qu'il suffirait d'opérer sous vide, ou en atmosphère inerte, pour obtenir une purification efficace d'un sol vieilli. On pourrait aussi imaginer un appareil d'électrodialyse admettant une beaucoup plus grande densité de courant.

Nous nous sommes bornés à constater l'insuffisance de nos moyens de purification des sols vieillis et à poser en principe qu'un sol de sulfure d'arsenic devait être préparé au moment même de son utilisation et sans espoir de reproductibilité rigoureuse d'une expérience à l'autre.

CHAPITRE IV

L'acidité des sols de sulfure d'arsenic.

Les sols de sulfure d'arsenic sont plus conducteurs et plus acides que les solutions arsénieuses et sulfhydriques qui leur ont donné naissance par simple mélange, plus conducteurs et plus acides également que leurs ultrafiltrats. L'étude électrochimique détaillée de l'action des bases conduit à assimiler le sol à un acide fort, cette analogie étant renforcée par leur comportement électrophorétique et par la variation linéaire de la conductibilité équivalente du sol en fonction de la racine carrée de l'acidité totale. Le rôle d'un excès éventuel de l'un des constituants SH_2 et As_2O_3 a été étudié.

Précisons d'abord qu'il s'agit ici de sols de sulfure d'arsenic *frais*, le phénomène de vieillissement par oxydation précédemment décrit étant mis à part.

I. — Mobilité, pH et conductivité.

A. — Électrophorèse des sols frais de sulfure d'arsenic.

La méthode des sondes s'applique au sol de sulfure d'arsenic (voir chapitre II). Les courbes donnant ΔV_1 et ΔV_2 en fonction du temps sont exactement semblables à celles d'un acide fort, ou tout au moins fortement dissocié.

Nous sommes ainsi conduits à assimiler la micelle colloïdale à un gros anion porteur de nombreuses charges négatives. L'atmosphère « antagoniste » ne peut comprendre que des ions H^+ , puisque la méthode de préparation (voir chapitre III) exclut la présence de tout autre cation.

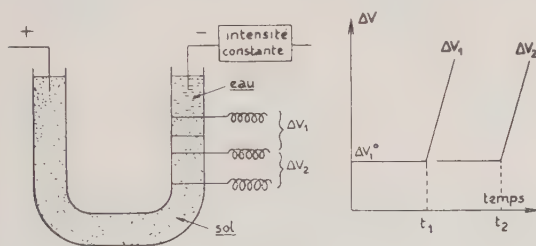


Fig. 33.

L'observation visuelle de la frontière mobile (à l'aide de l'effet Tyndall) confirme d'abord le signe de la micelle et la valeur de sa mobilité. Elle montre aussi la parfaite netteté du phénomène pour des champs agissants de l'ordre de 10 V/cm. La discontinuité est très brusque, la couche d'eau cathodique se révélant bien optiquement vide. Certes, la faiblesse du coefficient de diffusion des micelles, dû à leur grosseur, exerce une action régularisante sur la frontière mobile. Mais, et c'est là le point essentiel, la netteté de cette surface de discontinuité exige une mobilité uniforme pour toutes les micelles d'un même sol, quelle que soit leur grosseur, et surtout l'absence de toute particule non chargée.

Poursuivant l'assimilation du colloïde négatif As_2S_3 à un acide, nous dirons donc :

D'un point de vue électrophorétique, le sol de sulfure d'arsenic est semblable à un polyacide AH_n dont toutes les fonctions seraient fortes.

Le nombre n , nombre des « fonctions acides » de la molécule géante AH_n , représente la charge d'une micelle.

Il n'est donc pas constant dans un même sol, puisque toutes les micelles ont même mobilité, ce qui exige que la charge croisse avec la grosseur. L'anion A^{n-} n'a donc pas une « valence » fixe, mais seulement une mobilité constante, voisine à 25° C de $8\mu/\text{s}$ dans un champ de 1 V/cm.

D'un sol à l'autre, la mobilité varie légèrement, de 10 % au plus, mais un même sol a une mobilité bien déterminée et les expériences sont tout à fait reproductibles, sous réserve du phénomène de vieillissement déjà décrit. La variation avec la température est d'environ 2 % par degré, comme il fallait s'y attendre, puisque cela traduit seulement la diminution de viscosité du milieu de dispersion; une expérience précise, concernant un sol 10^{-2} M en As_2S_3 nous a conduit à la valeur 2,3 %. Tous les résultats expérimentaux peuvent dès lors être ramenés à la température de référence de 25° C.

Par contre, la dilution ne semble guère exercer d'influence. Nous n'avons décelé aucune variation systématique de la mobilité à 25° C, quand on soumet à l'électrophorèse des échantillons obtenus par dilution progressive d'un même sol initial. Comme la précision de nos mesures ne dépasse pas 3 à 4 %, il est possible qu'une variation systématique plus faible soit passée inaperçue; nous n'avons fait varier la concentration que de 10^{-2} à 10^{-3} M en As_2S_3 et il ne fallait pas s'attendre à une variation de plus de 4 à 5 % si l'on en juge par le comportement des ions Cl^- , SO_4^{--} , NO_3^- , PO_4H_2^- et CH_3COO^- que nous avons étudiés en détail.

B. — Concentration en ions hydrogène.

L'assimilation du sol de sulfure d'arsenic à un acide paraît d'autant plus justifiée que le pH en est toujours nettement acide, de l'ordre de 3 à 3,5 pour une concentration 10^{-2} M en As_2S_3 . Plus précisément, les sols sont toujours plus acides que les solutions sulfhydrique et arsénieuse qui leur ont donné naissance, ainsi qu'en témoignent les chiffres du tableau XXIV :

TABLEAU XXIV

pH de As_2O_3	4,20	4,0	4,0	4,20
pH de SH_2	3,60	3,40	3,75	4,0
pH du sol	3,25	3,20	3,40	3,75

Il importe peu qu'il y ait, ou non, un excès de l'un des réactifs. C'est ainsi qu'en mélangeant à volumes égaux une solution arsénieuse 31.10^{-3} M et une solution

sulfhydrique 80.10^{-3} M, le sol de sulfure d'arsenic obtenu contient un excès notable d'acide arsénieux, mais manifeste encore une acidité anormalement élevée comme il ressort du tableau XXV :

TABLEAU XXV

	Concentration	pH	$[H^+]$
Solution arsénieuse	31.10^{-3} M	4,2	6.10^{-5}
Solution sulfhydrique	80.10^{-3} M	4,0	10.10^{-5}
Sol { As_2S_3	13.10^{-3} M	3,75	18.10^{-5}
+ As_2O_3	$2,5.10^{-3}$ M		

En fait, une trace arsénieuse suffit à augmenter notablement l'acidité libre d'une solution sulfhydrique et il en est de même pour une trace d'hydrogène sulfuré dans une solution arsénieuse, et cela instantanément. Ce fait est notable, car on pourrait penser à priori que le remplacement de deux acides, même faibles, par une phase solide amènerait au contraire une élévation du pH.

C. — Conductivité des sols de sulfure d'arsenic.

a) Comme il faut s'y attendre d'après le paragraphe précédent, les sols de sulfure d'arsenic sont également plus conducteurs que les solutions sulfhydrique et arsénieuse et leur ont donné naissance par simple mélange, quel que soit l'excès éventuel de l'un des constituants. Le tableau XXVI indique les résultats obtenus dans deux expériences types; la seconde concerne le sol avec excès d'acide arsénieux, dont il a déjà été question précédemment.

TABLEAU XXVI

	Concentration	Conductivité à 25° C en $\mu\text{mhos/cm}$
Solution arsénieuse	30.10^{-3} M	15
Solution sulfhydrique	90.10^{-3} M	35
Sol : As_2S_3	15.10^{-3} M	55
Solution arsénieuse	31.10^{-3} M	21
Solution sulfhydrique	80.10^{-3} M	37
Sol { As_2S_3	13.10^{-3} M	72
+ As_2O_3	$2,5.10^{-3}$ M	

b) Variation de conductivité pendant la formation de As_2S_3 (30).

Pour mieux étudier le phénomène, suivons par mesure de la conductivité l'action de l'acide sulfhydrique sur la solution arsénieuse, et vice versa. La gamme des concentrations utilisées va de 0,010 M à 0,035 M en As_2O_3 et de 0,020 M à 0,090 M en SH_2 . Toutes les courbes ainsi obtenues sont semblables à celles des figures 34 et 35 reliant λ au degré d'avancement ξ de la réaction: la conductivité commence par croître assez rapidement, passe par un maximum dont l'abscisse correspond à la composition exacte As_2S_3 et tend enfin, en, décroissant, vers une valeur asymptotique égale à la conductivité du réactif ajouté. Quand ce dernier est trop étendu par rapport à l'autre solution, il arrive que le maximum de conductivité soit très aplati et même ne corresponde pas à la composition As_2S_3 ; cela s'explique par un effet de dilution excessif se superposant à l'augmentation de conductivité dite « normale », c'est-à-dire résultant de la formation du colloïde.

Il serait très arbitraire d'effectuer la « correction de dilution » classique en conductimétrie. En effet la conductivité d'un sel donné varie bien proportionnellement

à la concentration quand on le dilue; mais il n'en est pas de même des acides arsénieux et sulfhydrique, électrolytes faibles dont l'ionisation dépend de la concentration. Il ne serait donc pas rationnel de majorer la conductivité observée de $n\%$, quand le volume total a lui-même augmenté de $n\%$ par adjonction du réactif de titration. Ce serait d'autant moins acceptable que la « correction » serait très importante par suite de l'impossibilité d'obtenir une solution concentrée d'hydrogène sulfuré ou d'anhydride arsénieux; au point d'équivalence, le volume est en général doublé, parfois triplé.

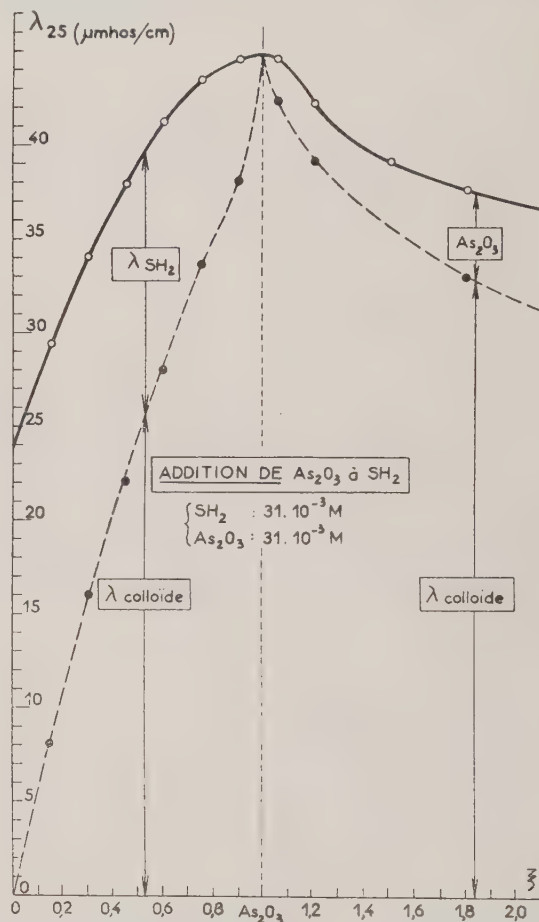


Fig. 34.

Il est préférable de calculer à chaque instant la composition du mélange réactionnel et de soustraire de la conductivité observée la part due à celui des deux constituants qui est en excès. On met ainsi en évidence la conductivité propre du colloïde, avec une erreur provenant essentiellement du fait que la présence d'une acidité supplémentaire due au colloïde rétrograde la dissociation de l'acide faible en excès. Les courbes ainsi corrigées présentent un maximum très aigu au point d'équivalence; elles sont tracées en pointillé sur nos graphiques.

c) Conductivité molaire du sulfure d'arsenic colloïdal.

Cette grandeur, définie comme pour un électrolyte, est aisément calculable à tout moment au cours des expériences précédentes, puisqu'on connaît en chaque point des courbes expérimentales la concentration en As_2S_3 et la part de conductivité due au colloïde.

Dix expériences ont été faites. Il s'en dégage une constatation empirique curieuse: quand le colloïde se forme au sein d'un excès d'acide sulfhydrique, sa conductivité

moléculaire ne varie pas au cours de l'addition progressive d'acide arsénieux à la solution sulfhydrique initiale, et cela malgré une forte augmentation de la concentration en colloïde. Le tableau XXVII concerne l'addition d'une solution 31.10^{-3} M en As_2O_3 à une solution sulfhydrique 31.10^{-3} M; on ne constate aucune variation régulière de la conductivité moléculaire $\Lambda_{As_2S_3}$. Le maximum de cette grandeur correspond à la composition stoechiométrique de As_2S_3 mais cela n'a pas de signification physique cer-

dispersion, la même granulométrie, donc les mêmes facultés d'adsorption ionique. Nous avons seulement voulu montrer la constante de la conductivité molaire au cours d'une même expérience, quand la formation du colloïde s'opère au sein d'un excès d'acide sulfhydrique.

Il n'en est pas de même quand on verse progressivement une solution sulfhydrique dans de l'acide arsénieux : quatre expériences ont mis en évidence une diminution systématique de la conductivité molaire, quels que soient les titres des réactifs employés. Le tableau XXVIII rassemble les résultats obtenus en faisant réagir un acide arsénieux 30.10^{-3} M sur 100 cm^3 d'une solution sulfhydrique 30.10^{-3} M. (les conductivités sont toujours exprimées en $\mu\text{mhos/cm}$).

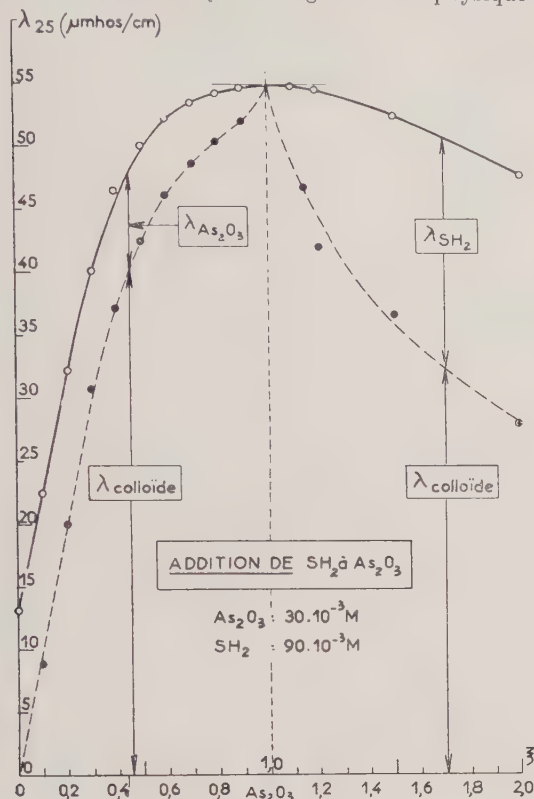


Fig. 35.

taine : toutes les autres valeurs sont trop faibles, puisque la présence du colloïde acide rétrograde la dissociation de l'acide faible en excès, ce dont nous ne tenons pas compte dans nos calculs.

TABLEAU XXVII

Concentrations en millimoles/l			λ_{25}	Conductivités partielles			$\Lambda_{As_2S_3}$
As_2S_3	SH_2	As_2O_3		As_2S_3	SH_2	As_2O_3	
»	31	»	24	»	24	»	5,5
2,9	19,7	»	34	16	18	»	5,4
5,2	10	»	41	28	13	»	5,6
6	6	»	43,5	33,5	10	»	5,4
7,15	2,4	»	44,5	38	6,5	»	5,7
7,8	»	»	44,5	44,5	»	»	5,2
6,9	»	3,2	39	35,5	»	3,5	5,4
5,9	»	7,4	36	30,5	»	5,5	5,5
5	»	10	34	27,5	»	6,5	5,6
4,6	»	12,7	33	26	»	7	

Naturellement, cette conductivité molaire du colloïde n'est pas reproductible d'une expérience à l'autre, même si l'on opère de façon apparemment identique; cela tient sans doute à l'impossibilité d'obtenir le même degré de

TABLEAU XXVIII

Concentration millimoles/litre			λ_{25}	Conductivités partielles			$\Lambda_{As_2S_3}$
As_2S_3	SH_2	As_2O_3		As_2O_3	SH_2	As_2O_3	
0	»	30	13	0	»	12	3,9
5,1	»	30,7	32	20	»	12	4,3
8,9	»	13,3	47	38	»	9	4,0
11,6	»	7,8	52	46	»	6	3,7
13,7	»	3,4	54	50,5	»	3,5	3,6
14,6	»	1,6	54,5	50,5	»	2,5	
15	»	»	55	55	»	»	3,7
14,3	4,3	»	54,5	46,5	8	»	3,2
13,6	8,2	»	54	42	12	»	3,1
12	18	»	52,5	37	15,5	»	2,8
10	30	»	48	28	26	»	2,4
7,5	45	»	44	18	20	»	

Cette variation n'est pas une anomalie apparente due à l'imperfection des calculs : les valeurs réelles de la conductivité molaire sont plus élevées que celles du tableau, et cela d'autant plus que l'excès de l'un des constituants est plus grand. La valeur 3,7 correspond à la composition stoechiométrique As_2S_3 serait donc très inférieure aux valeurs exactes correspondant à un excès d'acide arsénieux. La cause réelle d'un tel phénomène ne nous apparaît pas clairement. Il ne s'agit visiblement pas d'une variation de la concentration en As_2S_3 ou de la force ionique du milieu, puisque le comportement du sol diffère selon que l'on verse la solution sulfhydrique dans l'acide arsénieux, ou vice versa. Sans doute intervient-il plutôt un phénomène d'adsorption sélective; ce n'est qu'une hypothèse, nous y reviendrons.

II. — Action des bases.

La recherche d'une analogie entre acide et sol de sulfure d'arsenic conduit à étudier l'action des bases sur ce colloïde. Mais il convient naturellement d'éviter toute floculation, ce qui rend délicate l'utilisation des « polybases » du type $Ca(OH)_2$ ou $Ba(OH)_2$. D'autre part, des raisons évidentes de simplicité théorique conduisent à proscrire les bases faibles, incomplètement dissociées, telles que l'ammoniaque ou les amines. En définitive, notre exposé se borne au cas des bases alcalines : soude, potasse et lithine.

A. — Divers stades de l'action des bases.

L'action d'une base forte, telle que la soude, sur une solution colloïdale de sulfure d'arsenic s'opère en deux stades, ainsi que nous allons le montrer.

- 1° Neutralisation de l'acidité du sol;
- 2° Attaque des particules colloïdales elles-mêmes.

Le premier stade sera étudié dans les paragraphes

suivants et nous ne traitons ici que la dissolution du sulfure d'arsenic colloïdal par les bases fortes, avec formation des sulfoarsénites correspondants. La réaction s'accompagne d'une décoloration progressive facile à observer au colorimètre; mais, quelle que soit la longueur d'onde utilisée, on ne remarque en fin de réaction aucun accident notable sur la courbe donnant la densité optique en fonction du degré d'avancement de la dissolution. Il est préférable d'opérer par mesure du pH et de la conductivité.

Tant qu'il reste du sulfure d'arsenic colloïdal, le système chimique en évolution est le siège d'une réaction interphase à vitesse finie, dépendant du degré de dispersion du colloïde. Comme cette réaction absorbe des ions hydroxydes OH^- à chaque nouvelle addition de base, le pH du milieu se relève brusquement, puis s'abaisse lentement pour atteindre enfin sa nouvelle valeur d'équilibre. Le facteur temps intervient donc et la courbe de « dosage potentiométrique » est imprécise, puisqu'elle dépend du temps séparant chaque addition de réactif de la mesure correspondante. Au delà du point de dissolution complète, l'excès de base confère simplement au milieu réactionnel un pH de plus en plus basique, mais invariable dans le temps; la courbe a bien l'allure logarithmique attendue.

La mesure de la conductivité, par contre, ne présente jamais d'incertitude: il y a toujours beaucoup plus d'ions provenant du sulfoarsénite que d'ions OH^- , et, dans ces conditions, de légères fluctuations de pH n'influent pas sur la conductivité totale. Les courbes de « dosage conductimétrique » sont donc parfaitement bien définies; elles sont cependant inutilisables car il est pratiquement impossible de discerner un point anguleux en fin de dissolution. C'est pourquoi tous nos dosages de sulfure d'arsenic se font par iodométrie, et non par voie électrochimique.

B. — Acidité totale d'un sol.

Le premier stade de l'action des bases présente plus d'intérêt car il renforce l'analogie entre acide et sol de sulfure d'arsenic.

a) La notion d'acidité totale d'un sol.

Les courbes donnant le pH ou la conductivité du sol, en fonction du nombre de centimètres cubes de base ajoutés, sont bien déterminées, en ce sens qu'elles ne dépendent pas du temps s'écoulant entre chaque addition de réactif et la mesure correspondante. L'évolution du système se fait donc selon un processus chimique en phase homogène, avec une vitesse de réaction pratiquement infinie; il s'agit par conséquent, selon toute vraisemblance, d'une réaction ionique entre les ions hydrogènes du sol et les ions hydroxydes de la base.

Ce point de vue est confirmé par l'étude des courbes ainsi obtenues (fig. 36).

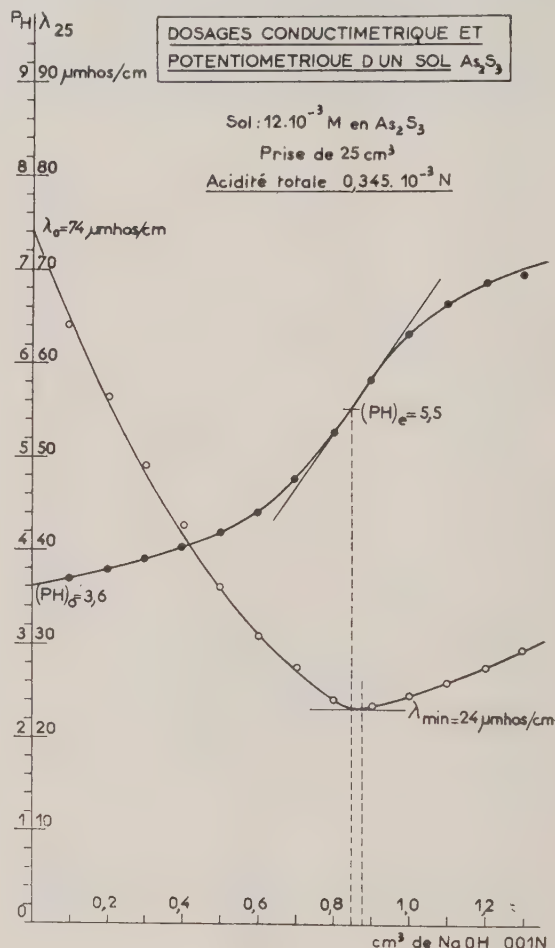
La courbe de dosage conductimétrique présente un minimum et celle de dosage potentiométrique un point d'inflexion à tangente très inclinée pour la même abscisse.

L'analogie avec un acide fort, ou tout au moins très dissocié, est évidente et nous dirons que le sol est neutralisé quand on atteint le minimum de la courbe de conductivité ou l'inflexion de la courbe de pH, ce qui définit par là même « l'acidité totale » des sols de sulfure d'arsenic.

b) Validité de cette notion.

Le concept d'acidité totale d'un sol n'a d'intérêt que dans la mesure où cette acidité totale est constante pour un sol donné, quel que soit le mode opératoire adopté.

Tout d'abord l'acidité totale d'un sol ne dépend pas de la concentration de la base employée à le neutraliser. Nous l'avons vérifié par conductimétrie sur deux sols 0,01 M



en As_2S_3 , dosés avec des solutions de soude ou de potasse de titres divers. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux XXIX et XXX.

TABLEAU XXIX

Sol N° 1: 0,01 M en As_2S_3 (Prise de 25 cm ³)		
Concentration de la potasse	Nombre de cm ³ de potasse à la neutralisation	Acidité totale du sol de sulfure d'arsenic
0,050 N	0,14	0,000280 N
0,020 N	0,34	0,000270 N
0,010 N	0,66	0,000265 N
0,005 N	1,48	0,000295 N
0,002 N	3,56	0,000285 N
Acidité totale moyenne du sol:		0,00028 N

Ils mettent en évidence la constance, à 5 % près au plus, de l'acidité totale mesurée.

Aucune variation systématique ne se manifeste et les erreurs mises en évidence n'ont rien d'étonnant vu la valeur très faible de cette acidité totale.

TABLEAU XXX

Sol N° 2 : 0,01 M en As_2S_3 (Prise de 25 cm^3)		
Concentration de la soude	Nombre de cm^3 de soude à la neutralisation	Acidité totale du sol de sulfure d'arsenic
0,050 N	0,06	0,00012 N
0,020 N	0,16	0,00013 N
0,010 N	0,33	0,00013 N
0,005 N	0,66	0,00013 N
0,002 N	1,8	0,00014 N
Acidité totale moyenne du sol :		0,00013 N

La nature de la base n'a pas non plus d'influence sur l'acidité totale mesurée ainsi qu'il ressort du dosage d'un même sol 0,01 M en As_2S_3 par des solutions 0,01 M en potasse, soude ou lithine. La figure 37 rassemble les trois courbes

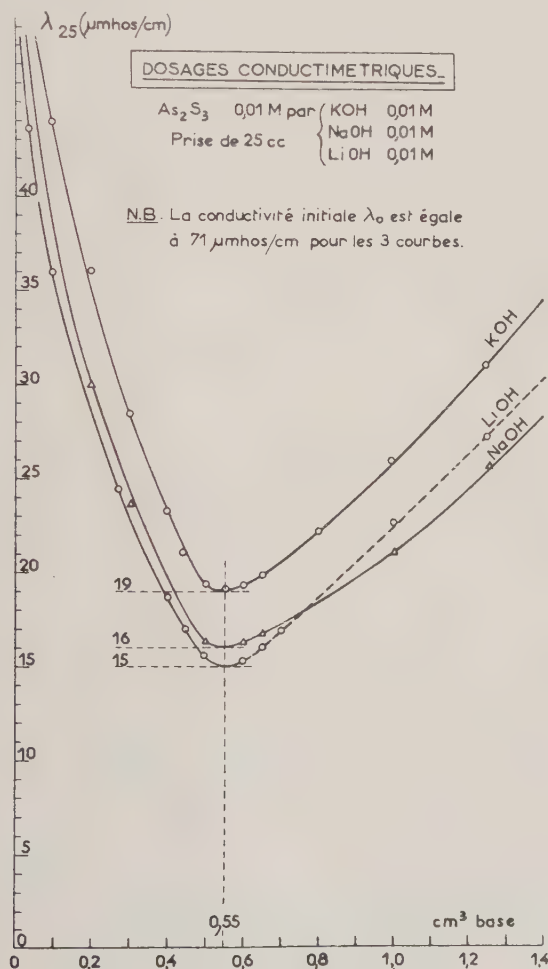


Fig. 37.

de dosage conductimétrique, qui passent bien par un minimum pour la même abscisse. Notre graphique met aussi en évidence un fait curieux, que nous n'expliquons pas, à savoir que les courbes relatives à la soude et à la

lithine se croisent, mais il s'agit peut-être d'une erreur expérimentale.

Considérons enfin divers échantillons de concentrations échelonnées entre 0,001 M et 0,013 M en As_2S_3 , obtenus par dilution à partir d'une même solution colloïdale initiale. Leur dosage conductimétrique par la soude 0,004 M montre qu'il y a proportionnalité entre l'acidité totale et la concentration. Le point correspondant à la concentration 0,013 M paraît cependant nettement aberrant, ainsi que le montre le tableau XXXI.

Le nombre d'équivalents grammes exigés par la neutralisation d'un sol donné est indépendant de la nature de la base ou de sa normalité. L'acidité totale ainsi définie est proportionnelle à la concentration du sol pour des échantillons obtenus par simple dilution à partir d'un même sol initial; elle est de l'ordre de 0,3 à $0,4 \cdot 10^{-3}$ N pour une concentration de 0,01 M en As_2S_3 .

TABLEAU XXXI

(Prises de 25 cm^3) dosages par de la soude 0,004 N			
Concentration en As_2S_3 (c)	cm^3 de soude à l'équivalence	Acidité totale (a)	« Acidité molaire » (a/c)
0,013 M	0,93	$15 \cdot 10^{-5}$ N	0,012
0,010 M	1,00	$16 \cdot 10^{-5}$ N	0,016
0,005 M	0,50	$8 \cdot 10^{-5}$ N	0,016
0,002 M	0,20	$3,2 \cdot 10^{-5}$ N	0,016
0,001 M	0,10	$1,6 \cdot 10^{-5}$ N	0,016

Rappelons que des résultats analogues ont été obtenus par divers chercheurs, notamment par R. AUDUBERT sur les suspensions de mastic et par RABINOVITCH et LASKIN sur les sols d'acide silicique.

C. — « Force » du sulfure d'arsenic (31,32,33,34,35,36).

La solution colloïdale de sulfure d'arsenic présente donc une analogie très nette avec un acide; précisons maintenant qu'il s'agit d'un acide fort.

a) Électrophorèse :

Le comportement du sulfure d'arsenic colloïdal dans un champ électrique de l'ordre de 1 à 100 v/cm est identique à celui d'un acide fort puisqu'il y a discontinuité brusque et non transition entre la colonne de colloïde et la couche d'eau cathodique dont il a été question au cours de l'exposé consacré à la méthode des sondes. Le fait est rendu visible par l'effet Tyndall; on le vérifie, grâce aux sondes, par mesure des conductivités. Il n'y a donc aucune particule non chargée dans un sol, toutes ont la même mobilité.

b) Potentiométrie :

La forme des courbes de dosages potentiométriques confirme ce point de vue : il n'y a aucune inflexion au point de demie neutralisation. Plus précisément, connaissant l'acidité totale nous pouvons retrouver par le calcul le pH initial et le pH de demie neutralisation en supposant que s'appliquent les formules relatives aux acides forts.

$$\begin{cases} (pH)_0 = -\log a \\ (pH)_{1/2} = -\log \frac{a}{\alpha} \end{cases}$$

Le tableau XXXII donne les résultats obtenus avec deux sols 0,012 M en As_2S_3 :

TABLEAU XXXII

Sol	Acidité totale (a)	pH initial		pH de demie neutral	
		Calcul	Expérience	Calcul	Expérience
N° 1	$0,38 \cdot 10^{-3}$ N	3,4	3,5	3,7	3,9
N° 2	$0,38 \cdot 10^{-3}$ N	3,5	3,6	3,8	4,0

Les écarts sont faibles et ne dépassent guère les erreurs expérimentales, vu la précision de notre pH-mètre, à lecture directe, soit 0,1 unité pH; ils sont cependant toujours de même signe. On pourrait penser à une dissociation poussée, mais cependant incomplète. L'ensemble des résultats obtenus en potentiométrie et conductimétrie nous fait plutôt croire à un abaissement du coefficient d'activité des ions H^+ dû lui-même à la grande force ionique du milieu. Le sol étant en effet assimilé à un polyacide AH_n , la force ionique croît linéairement avec n à concentration équivalente fixe (a) :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i (c_i z_i^2) = a \frac{n+1}{2}$$

Or la charge de la micelle, n , peut être considérable et on sait que le coefficient d'activité des ions hydrogène s'abaisse à 0,92 pour $\mu = 0,01$ et à 0,84 pour $\mu = 0,1$.

c) Conductimétrie :

L'allure générale de la courbe de dosage conductimétrique est également celle d'un acide fort, son minimum ayant notamment même abscisse que l'inflexion de la courbe potentiométrique. Quelques expériences précises comportant la détermination d'une centaine de points ont cependant montré qu'il n'y avait pas de point anguleux mais seulement un minimum à tangente horizontale, contrairement à ce qui se passe avec un acide fort de même normalité. Néanmoins la forme générale en V est bien la même et il faut noter que l'ordonnée, $\lambda_{\min}$, du point d'équivalence vérifie la relation caractéristique des acides forts, à savoir :

$$\frac{\lambda_{\min}}{\lambda_0} = \frac{u_s + u_B}{u_s + u_H} \quad (*)$$

en adoptant les notations :

$$\begin{cases} \lambda_0 = \text{conductivité initiale du sol.} \\ u_s = \text{mobilité des micelles } As_2S_3 \\ u_B = \text{mobilité du cation de la base employée } (K^+, Na^+, Li^+ \dots) \\ u_H = \text{mobilité de l'ion hydrogène.} \end{cases}$$

Les tables donnent les valeurs de u_B et u_H , l'expérience conduit à la valeur moyenne de u_s , soit $8 \mu/s$ à $25^\circ C$ dans un champ de 1 volt/cm pour les sols examinés ici. Deux séries d'expériences ont donné les résultats rassem-

blés dans les tableaux XXXIII et XXXIV, les unités employées étant comme d'habitude le $\mu mho/cm$ pour les conductivités, et le μ/s pour les mobilités.

TABLEAU XXXIII

Sol N° 1 ($0,013$ M en As_2S_3) acidité totale $a = 0,36 \cdot 10^{-3}$ N.					
Nature de la base	u_B	λ_0	$\lambda_{\min}$	$\frac{\lambda_{\min}}{\lambda_0}$	$\frac{u + u_{SB}}{u_s + u_H}$
Potasse.....	7,8	71	26,5	0,37	0,37
Soude.....	5,1	71	22	0,31	0,32
Lithine.....	4,0	71	20	0,29	0,30

TABLEAU XXXIV

Sol N° 2 ($0,010$ M en As_2S_3) acidité totale $a = 0,22 \cdot 10^{-3}$ N.					
Nature de la base	u_B	λ_0	$\lambda_{\min}$	$\frac{\lambda_{\min}}{\lambda_0}$	$\frac{u_s + u_B}{u_s + u_H}$
Potasse.....	7,8	52	19	0,37	0,37
Soude.....	5,1	52	16	0,31	0,32
Lithine.....	4,0	52	15	0,29	0,30

La relation envisagée est donc vérifiée quelle que soit la base, avec une erreur maxima de 3 %, d'ailleurs toujours dans le même sens.

d) Variation de la conductivité équivalente Λ :

La notion de conductivité équivalente peut s'appliquer aux colloïdes : ce sera, par définition, le rapport de la conductivité mesurée (λ) à l'acidité totale (a) du sol.

$$\Lambda = \frac{\lambda}{a}$$

L'avantage d'une telle définition est de rendre comparables les divers sols de sulfure d'arsenic : il n'en serait pas de même, si l'on considérait seulement la conductivité molaire du sulfure d'arsenic colloïdal, à savoir $\frac{\lambda}{c}$, car le rapport $\frac{a}{c}$ prend des valeurs très différentes d'un sol à l'autre.

Examinons donc la variation de cette conductivité équivalente Λ avec la racine carrée de la concentration en équivalents grammes du sol, c'est-à-dire avec $\sqrt{a}$. Il semble à première vue que la courbe représentative soit celle d'un acide faible, ce qui contredirait nos conclusions précédentes. En réalité, il n'en est rien, si l'on tient compte de la conductivité parasite de l'eau de dilution, soit $2 \mu mhos/cm$ environ : la conductivité du sol, λ , se déduit donc de la conductivité mesurée, λ' , en soustrayant $2 \cdot 10^{-6}$ mhos/cm.

Trois séries d'expériences ont été faites sur des échantillons provenant par simple dilution de trois sols initiaux. Le tableau XXXIV rassemble nos résultats.

L'acidité molaire $\frac{a}{c}$ varie notablement d'un sol à l'autre, mais la conductivité équivalente, telle que nous l'avons définie, garde toujours à peu près la même valeur : l'extrapolation de la courbe $\Lambda(\sqrt{a})$ conduit, pour nos trois séries d'expériences, aux valeurs suivantes de Λ pour une dilution infinie, l'unité étant le mho. $cm^2/eq. g$.

$$\Lambda_\infty = 300 \quad \Lambda'_\infty = 300 \quad \Lambda''_\infty = 275$$

(*) La relation $\frac{\lambda_{\min}}{\lambda_0} = \frac{u_s + u_B}{u_s + u_H}$ a été établie précédemment pour un monoacide fort mais elle s'étend immédiatement au cas d'un polyacide AH_n totalement dissocié en un anion A^{n-} et n ions H^+ : $\frac{\lambda_{\min}}{\lambda_0} = \frac{\lambda_{sel}}{\lambda_{acide}} = \frac{nFu_A \cdot C + Fu_B \cdot nC}{nFu_A \cdot C + Fu_H \cdot nC} = \frac{u_A + u_B}{u_A + u_H}$. Ici, les micelles colloïdales jouent le rôle des anions A^{n-} .

TABLEAU XXXV

Concentration en As_2S_3 (c) en moles/cm ³ $\times 10^6$	Acidité totale (a) en équi.g./cm ³ $\times 10^3$	Conductivité mesurée λ' (en mhos/cm) $\times 10^6$	Conductivité du sol λ (en mhos/cm) $\times 10^6$	$10^4 \cdot \sqrt{a}$	Conductivité équivalente $\Lambda = \frac{\lambda}{a}$	Acidité molaire $\frac{a}{c}$ $\times 10^3$
1	16	6,5	4,5	1,26	280	16
2	32	11,2	9,2	1,79	287	16
5	80	23,4	21,4	2,82	270	16
10	150	39,5	37,5	4,00	235	16
13	160	43	41	3,87	270	11,5
2	30	9	7	1,73	236	15
4	50	16,5	14,5	2,24	290	12,5
5	70	18,5	16,5	2,65	235	14
8	104	26	24	3,20	230	13
10	100	26	24	3,17	240	10
12	140	30	28	3,74	200	12
1	10	4,5	2,5	1,00	250	10
2	20	7,6	5,6	1,41	280	10
3	35	10,5	9,5	1,87	270	11,6
5	120	16,5	14,5	2,24	290	10
11	120	35	33	3,46	275	11

La figure 38 montre bien l'unité de comportement de nos trois sols, le nuage des points représentatifs admettant visiblement un axe rectiligne peu incliné :

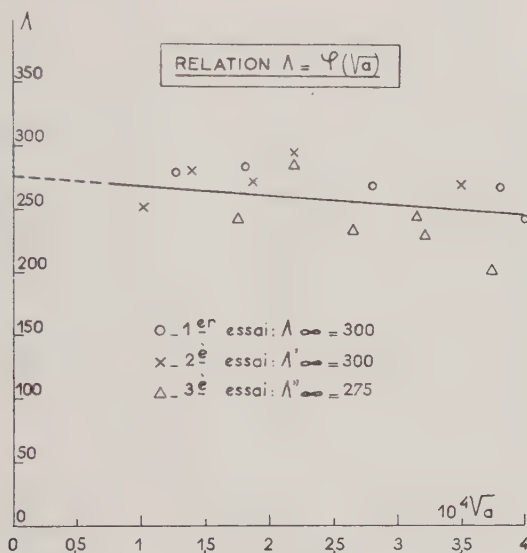


Fig. 38.

La linéarité de la relation $\Lambda = \Lambda(\sqrt{a})$ établit donc une analogie de plus entre acide fort et sol de sulfure d'arsenic.

Remarque 1 :

La pente de la droite $\Lambda(\sqrt{a})$ est beaucoup plus forte que s'il s'agissait d'un électrolyte binaire du type HCl ou NaCl (a = nombre d'équivalents grammes par cm³) :

$$\begin{aligned} \text{Colloïde : } \Lambda &= \Lambda_{\infty} - 1,2 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{a} \\ \text{HCl : } \Lambda &= \Lambda_{\infty} - 4,3 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{a} \\ \text{NaCl : } \Lambda &= \Lambda_{\infty} - 2,4 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{a} \end{aligned}$$

Le fait est vraisemblablement dû à la charge élevée portée par les « anions », c'est-à-dire les micelles. L'appli-

cation de la théorie d'Onsager ne conduit cependant qu'à des résultats numériques douteux : si l'on assimile le colloïde à un polyacide AH_n totalement dissocié, la valence n de l'anion, c'est-à-dire la charge négative de la micelle, devrait être approximativement égale à 20 pour justifier la valeur expérimentale de la pente de la courbe $\Lambda = \Lambda(\sqrt{a})$. Chaque micelle contiendrait donc en moyenne 2 000 molécules As_2S_3 , étant donné l'ordre de grandeur du rapport $\frac{a}{c}$: sa masse serait voisine de 10^{-18} g, son volume de $2,5 \cdot 10^{-19}$ cm³ et son diamètre de l'ordre de 80 Å.

Le sulfure d'arsenic est en effet hydrophobe, il est donc logique d'admettre que la densité est la même à l'état colloïdal qu'à l'état cristallisé habituel, soit 3,5.

Cette dimension paraît un peu faible pour une particule colloïdale. L'application de la théorie d'Onsager au sol de sulfure d'arsenic n'est donc pas très satisfaisante. Cela tient vraisemblablement au fait que les dimensions des particules colloïdales ne sont pas négligeables vis-à-vis de l'épaisseur de leur atmosphère ionique.

Remarque 2 :

La formule classique $\Lambda = (u_s + u_H) \cdot F$ se vérifie très mal, l'écart étant trop grand pour résulter de simples erreurs expérimentales. La valeur théorique de Λ est toujours supérieure à la valeur mesurée. Nous supposons, sans aucune preuve malheureusement, que les ions H^+ vont moins vite dans une solution colloïdale où la force ionique est très grande par suite de la valence élevée de l'anion micellaire.

e) pH de neutralisation :

En résumé, le sulfure d'arsenic colloïdal se comporte donc comme un acide fort du triple point de vue électrophorétique, potentiométrique et conductimétrique. La seule anomalie est que la « neutralisation » a lieu à un pH inférieur à 7.

Nous reviendrons sur l'explication possible de ce dernier point. Signalons seulement ici que le fait se produit quelles que soient la nature et la normalité de la base employée, et que, d'autre part, le point de pH = 7 ne semble manifester aucune singularité notable. En général le pH du point d'équivalence est compris entre 5 et 6, quand le sol est neutralisé par une base forte telle que la potasse.

D. — L'acidité est bien liée aux micelles (37).

Les résultats précédents n'auraient aucune signification s'il y avait une trace d'acide fort dans le liquide intermicellaire. Or nous savons qu'il s'en forme toujours lors du vieillissement des sols de sulfure d'arsenic, d'où la nécessité de n'utiliser que des sols fraîchement préparés.

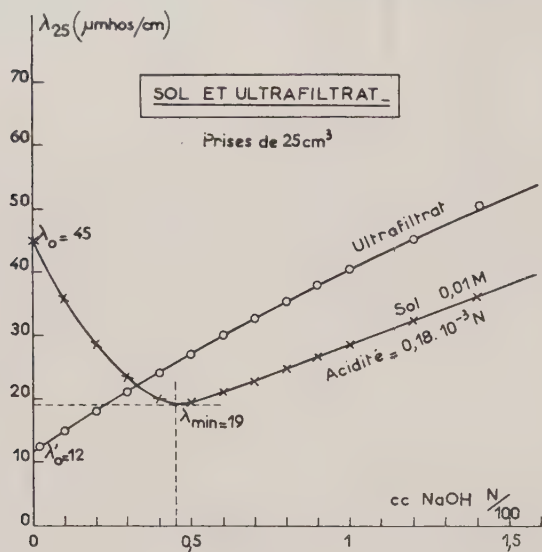


Fig. 39.

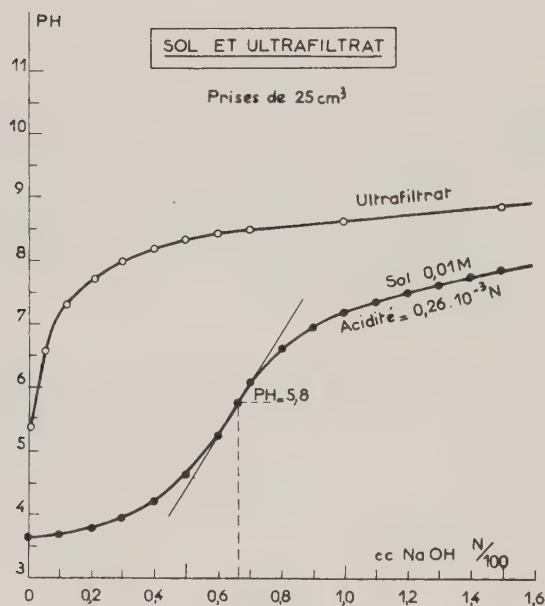


Fig. 40.

a) Examen de l'ultrafiltrat.

Pour vérifier que l'acidité du sulfure d'arsenic colloïdal est bien liée aux micelles et non à une impureté du liquide intermicellaire, éliminons les micelles par ultrafiltration à travers une membrane de collodion spécialement préparée pour chaque essai. L'ultrafiltrat ainsi obtenu n'est pas identique au liquide intermicellaire, puisqu'il ne contient évidemment pas les ions H^+ qui équilibrent la charge négative des particules colloïdales. Mais toute impureté acide qui figurerait dans le liquide intermicellaire doit se retrouver dans l'ultrafiltrat. Il est donc particuliè-

rement significatif de n'y déceler aucune acidité forte par conductimétrie ou par potentiométrie, ainsi que le prouvent les figures 39 et 40.

L'acidité et la conductivité du sulfure d'arsenic colloïdal sont donc liées aux micelles.

b) Rôle éventuel des impuretés de la membrane.

La conductivité de l'ultrafiltrat est anormalement élevée, de l'ordre de 10 à 20 $\mu mhos/cm$, alors que l'on s'attend à quelques $\mu mhos/cm$ seulement puisque le liquide intermicellaire est théoriquement formé d'eau pure, les micelles et les ions antagonistes H^+ étant mis à part. Pour mettre en évidence le rôle perturbateur de la membrane, il suffit de mesurer la conductivité et le pH de l'eau distillée avant et après ultrafiltration :

	pH	λ ($\mu mhos/cm$)
avant ultrafiltration.....	5,8	2
après filtration.....	7,7	6,5

Il se peut d'ailleurs que la membrane intervienne aussi par des phénomènes d'adsorption sélective dans ses capillaires. Toutefois, même un lavage prolongé par de très grandes quantités d'eau distillée n'empêche pas les variations de conductivité ou de pH que nous venons de signaler.

Il convient donc de vérifier qu'une acidité comparable à celle des sols de sulfure d'arsenic 0,01 M en As_2S_3 , c'est-à-dire de l'ordre de $4 \cdot 10^{-4} N$ ne saurait être neutralisée par simple passage à travers la membrane ultrafiltrante. Nous l'avons fait en dosant, potentiométriquement et conductimétriquement, avant et après ultrafiltration, diverses solutions sulfuriques de titres inférieurs à $4 \cdot 10^{-4} N$. La diminution d'acidité totale est souvent notable, mais ne dépasse guère 20 % : la solution garde une acidité du même ordre de grandeur. On peut aussi ajouter volontairement à un sol une quantité connue d'acide sulfurique et vérifier qu'on la retrouve bien après ultrafiltration.

L'influence perturbatrice de la membrane ultrafiltrante ne peut à elle seule expliquer l'absence d'acidité dans l'ultrafiltrat.

Il n'a donc pas paru indispensable d'obtenir des membranes exemptes de toute impureté soluble.

c) Acidité initiale du sol.

Un autre argument vient à l'appui de nos conclusions. Les solutions arsénieuses et sulfhydrique ne comportent aucune impureté « acide fort », comme on le vérifie par dosage conductimétrique ou potentiométrique à la soude. La réaction de formation du colloïde ne donne naissance à aucune substance acide au sens habituel du mot.



Dosons donc périodiquement un sol en cours de vieillissement et traçons une courbe donnant l'acidité totale en fonction du temps. Celle-ci croît régulièrement par formation d'acide sulfurique ou arsénique, ainsi que nous l'avons précédemment montré. Mais une acidité initiale non nulle est mise en évidence par extrapolation à l'origine des temps; la courbe en question se confondant pratiquement avec une droite peu inclinée l'extrapolation ne présente guère de risques (fig. 41).

La formation d'acides sulfurique ou arsénique s'opérant lentement par oxydation du sol, l'acidité initiale ne peut être attribuée qu'au sulfure d'arsenic colloïdal lui-même.

E. — Effet d'un excès de SH_2 ou d' As_2O_3 .

Plusieurs séries d'expériences ont été faites de la manière suivante: divers échantillons provenant d'un même sol initial sont additionnés de quantités connues d'acide arsénieux ou d'acide sulfhydrique, puis étendus au même volume et dosés, soit conductimétriquement, soit poten-

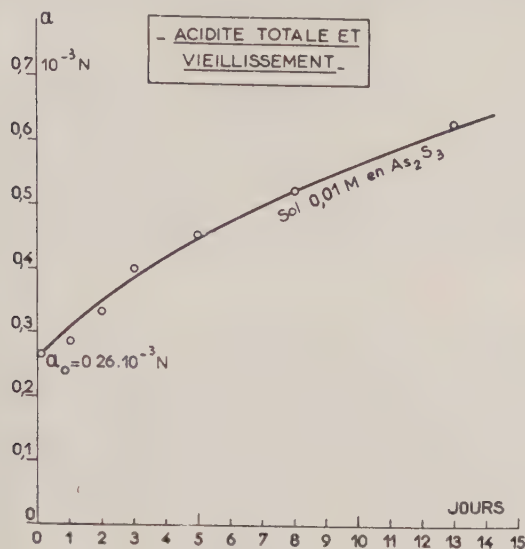


Fig. 41.

tiométriquement, par une base forte. Le tableau XXXVI rassemble les résultats obtenus lors de notre essai le plus complet (les conductivités λ_{25} sont exprimées en $\mu\text{mhos/cm}$ et les acidités a en milli équivalents grammes par litre). La présence d'un excès arsénieux ou sulfhydrique entraîne une nette augmentation de l'acidité totale, fait remarquable puisqu'il s'agit d'électrolytes faibles. Nous entendons par « acidité totale » l'acidité forte déterminée par l'abscisse commune du minimum de conductivité d'une part et de l'inflexion présentée par la courbe potentiométrique de l'autre.

L'accroissement régulier de la conductivité est certainement lié au phénomène précédent, car la conductivité

encore rétrogradée par la présence de l'acidité due au colloïde. En définitive, leur présence passive ne saurait expliquer à elle seule des variations de conductivité

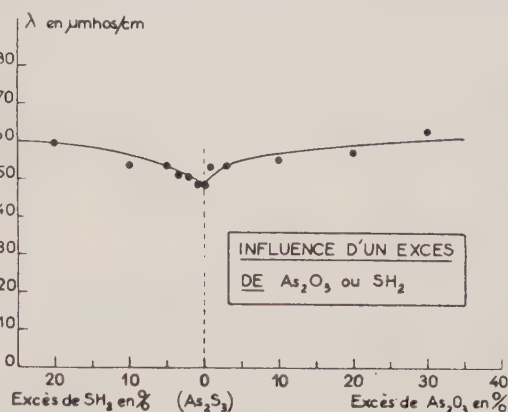


Fig. 42.

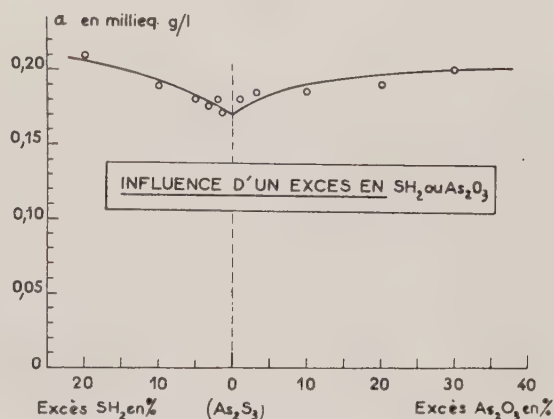


Fig. 43.

atteignant 14 $\mu\text{mhos/cm}$ pour le sol à 30 % d'excès arsénieux et 12 $\mu\text{mhos/cm}$ pour le sol à 20 % d'excès sulfhydrique.

TABEAU XXXVI

N°	Excès As_2O_3 %	Excès SH_2 %	Composition en millimoles/l			λ_{25}	acidité totale (a)
			As_2S_3	As_2O_3 libre	SH_2 libre		
1	30	»	5	1,5	»	62,5	0,20
2	20	»	5	1	»	57	0,19
3	10	»	5	0,5	»	55,5	0,185
4	3	»	5	0,15	»	54	0,185
5	1	»	5	0,05	»	54	0,18
6	»	»	5	»	»	48,5	0,17
7	»	1	5	»	0,15	48,5	0,17
8	»	2	5	»	0,30	50,5	0,18
9	»	3	5	»	0,45	51,5	0,175
10	»	5	5	»	0,75	53,5	0,18
11	»	10	5	»	1,5	53,5	0,19
12	»	20	5	»	3,0	60	0,21

propre des excès arsénieux ou sulfhydrique ne suffit pas à expliquer les écarts constatés: quand on emploie une eau distillée à 2,5 $\mu\text{mhos/cm}$, une solution arsénieuse $1,5 \cdot 10^{-3}$ M a une conductivité de 3,2 $\mu\text{mhos/cm}$ environ. Comme ce sont des électrolytes très faibles ($K_1 = 9,10^{-8}$ pour SH_2 et $6,10^{-10}$ pour As_2O_3), leur dissociation serait

En résumé:

La présence d'un excès arsénieux ou sulfhydrique augmente à la fois l'acidité et la conductivité du colloïde. L'ampleur du phénomène implique qu'il y ait autre chose qu'une simple juxtaposition des constituants

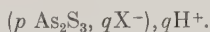
CONCLUSION

Structure probable du sulfure d'arsenic colloïdal.

a) Hypothèse de l'adsorption.

La charge électrique des particules de sulfure d'arsenic est négative d'après les résultats d'électrophorèse et, comme il est peu probable que cela vienne d'une ionisation partielle du sulfure, il faut bien admettre, une *adsorption préférentielle des ions négatifs* du liquide intermicellaire. Cette dernière hypothèse n'est pas absolument démontrée, mais c'est elle qui explique le mieux l'ensemble des faits expérimentaux observés.

Les anions en question sont d'abord les ions hydroxydes plus, éventuellement, les anions des acides arsénieux ou sulfhydrique en excès. Dans tous les cas, cette adsorption préférentielle des anions se traduit par un déplacement de l'équilibre de dissociation de l'électrolyte faible correspondant, eau ou acide, avec production simultanée d'ions hydrogènes constituant l'atmosphère ionique des micelles. Ainsi s'explique le caractère à la fois acide et conducteur des sols de sulfure d'arsenic, que l'on peut représenter par la formule symbolique



Le rapport $\frac{q}{p}$ varie sans doute d'une micelle à l'autre, mais sa valeur moyenne dans un sol est mesurable. C'est le rapport $\frac{a}{c}$ de l'acidité du sol à sa concentration en As_2S_3 .

Il est bien évident que cette acidité est liée aux micelles. Une ultrafiltration ne peut séparer des charges électriques positives et négatives; les ions hydrogènes sont inséparables des micelles et l'ultrafiltrat ne peut rien contenir, si le sol est pur.

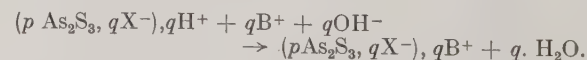
Dans la plupart des nos expériences, le sulfure d'arsenic est préparé avec un faible excès sulfhydrique que l'on élimine par ébullition sous vide (cette méthode a pour but d'atténuer les inconvénients dus à notre légère incertitude concernant le titre de la solution sulfhydrique). Dans ce cas, l'anion absorbé est vraisemblablement l'ion SH^- peut-être S^{--} . De toutes façons, il est normal que ce soit les anions qui se fixent, et non les cations: on sait en effet que l'adsorption porte généralement sur les ions « ressemblant » le plus aux ions, atomes ou groupements figurant déjà aux nœuds du réseau dans la micelle colloïdale; l'exemple de l'iodure d'argent est bien connu.

b) *Influence de la surface spécifique.* — Le rapport de la surface interphase à la masse de sulfure d'arsenic, a naturellement un rôle prépondérant, puisqu'il s'agit d'un phénomène, d'adsorption, ce qui entraîne la non-reproductibilité stricte des sols du point de vue électro-

chimique. L'excès plus ou moins grand de l'un des constituants intervient également. Mais les écarts subsistent, d'un sol à l'autre, même en présence d'un gros excès arsénieux ou sulfhydrique, et on ne peut alors les attribuer qu'à une différence de granulométrie, c'est-à-dire de surface spécifique. Ces variations fortuites du degré de dispersion sont dues au fait qu'il est impossible de répéter identiquement, à l'échelle moléculaire les processus de mélange des deux constituants.

c) *L'apparition d'une acidité et d'une conductivité relativement élevées quand on verse une solution arsénieuse dans une solution sulfhydrique, ou vice versa,* s'explique par la création d'une très grande surface interphase adsorbant de préférence les anions. La dissociation de l'acide faible en excès est favorisée par l'élimination continue de l'anion, jusqu'à un point de saturation déterminé, à chaque instant, par l'équilibre d'adsorption sur la surface des micelles. La diminution de conductivité due à la disparition progressive de l'acide initialement en excès est ainsi compensée, et au delà, par l'apparition de cette acidité propre du colloïde. Quand l'équivalence est atteinte, un effet de dilution entraîne un abaissement lent de la conductivité totale malgré la présence d'un excès croissant du constituant ajouté: celui-ci a en effet une conductivité propre assez faible, sa dissociation étant rétrogradée par la présence d'une activité forte liée au colloïde. Quant à la conductivité molaire de ce dernier, elle augmente certes, mais assez lentement, nous l'avons vu, avec l'excès de SH_2 ou de As_2O_3 . La forme dissymétrique des courbes s'explique donc bien, ainsi que la présence d'un maximum de conductivité pour la composition stoechiométrique As_2S_3 .

d) *L'attaque pour les bases* se comprend facilement: dans un premier stade, les ions hydrogènes constituant l'atmosphère positive des micelles se combinent aux ions hydroxydes de la base pour reformer des molécules d'eau, tandis que les cations de la base subsistent, inertes, formant la nouvelle atmosphère ionique du colloïde. Au total, il y a remplacement des ions hydrogènes du sol par les cations de la base ajoutée, c'est-à-dire *neutralisation*:



La nature ou la normalité de la base n'ont évidemment aucune importance; la réaction est bien une réaction stoechiométrique du type habituel et l'on rejoint ici, sous une forme légèrement différente, les idées de J. DUCLAUX sur la « partie active » de la micelle. Cette neutralisation ne met en jeu que des ions, sa vitesse est

donc extrêmement grande ainsi que le montre l'expérience.

Au contraire, le second stade est une réaction interphase à vitesse lente, à savoir l'attaque par de nouveaux ions hydroxyles, des micelles maintenant dépourvues de leur atmosphère protectrice d'ions hydrogènes. On notera que la dissolution totale du sulfure d'arsenic exige un pH voisin de 11, c'est-à-dire très basique. Ce fait est sans doute dû à la charge négative des micelles et à la nécessité pour les ions hydroxyles de franchir un champ répulsif notable avant d'arriver à leur contact.

e) *Assimilation à un acide fort*: Ce qui précède suppose implicitement que les modifications subies par leur atmosphère ionique ne changent rien à la charge négative des micelles, au moins durant le premier stade de l'attaque. Dans ces conditions, le remplacement des ions hydrogènes du sol par les cations de la base entraîne une diminution marquée de la conductivité; la neutralisation complète se traduit par un minimum de la courbe conductimétrique et la relation caractéristique des acides forts se trouve vérifiée:

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_{\min}} = \frac{u_{\text{micelle}} + u_{\text{H}}}{u_{\text{micelle}} + u_{\text{B}}}$$

Quant à la courbe potentiométrique, elle doit être, selon notre hypothèse, une courbe logarithmique strictement identique à celle d'un acide fort:

$$\text{pH} = -\log(1 - \xi)a.$$

en désignant par a l'acidité titrée du sol et par ξ le degré d'avancement de la neutralisation. L'expérience vérifie bien les pH ainsi calculé pour $\xi = 0$ et $\xi = 0,5$, ainsi que l'allure générale de la courbe sans point d'inflexion à la demie neutralisation.

f) *Les anomalies* les plus marquantes sont l'absence de point anguleux au minimum de conductivité et le pH de 5,5 environ à la « neutralisation ».

Le comportement du sol se distingue par là de celui d'un acide fort et il faut assouplir notre conception initiale: l'équilibre d'adsorption à la surface des micelles est certainement perturbée par les modifications d'atmosphère ionique, d'où des échanges entre paroi adsorbante et liquide intermicellaire. Or si la charge négative des particules colloïdales vient d'une adsorption préférentielle des anions, cela n'exclut pas que certains ions hydrogènes soient eux aussi adsorbés, en moins grand nombre naturellement. La neutralisation provoque alors leur désorption progressive, l'équilibre d'adsorption étant rompu par l'élimination des ions hydrogènes du liquide intermicellaire d'où un abaissement du pH de « neutralisation ». On pourrait aussi invoquer la présence dans le liquide intermicellaire d'un très léger excès d'acide faible, arsénieux ou sulfhydrique. Cette explication ne paraît pourtant pas valable dans tous les cas: un pH de 5,5 exige une teneur en acide libre voisine de 10^{-4} M pour SH_2 , ce qui est admissible, mais de 10^{-2} M pour As_2O_3 , ce qui est fort peu probable. Quoi qu'il en soit, le fait expérimental demeure.

g) *L'influence d'un excès volontaire d'acide arsénieux ou d'acide sulfhydrique* se traduit dans notre hypothèse par une augmentation de la teneur en anions libres conformément à la loi de dissociation et par la fixation d'une partie de

ceux-ci, conformément à une loi du type Freundlich ou Langmuir. La dissociation de l'acide faible ajouté est par conséquent plus poussée que s'il n'y avait pas de colloïde. L'accroissement du nombre des ions hydrogènes libres est ainsi très notable ce qui explique l'élévation anormale de conductivité, constatée expérimentalement. Des additions successives de l'un des constituants du sulfure d'arsenic ont cependant de moins en moins d'effet, par suite d'une saturation progressive de la surface micellaire ou, si l'on veut, par suite de la forme même des isothermes d'adsorption. A chaque instant, nous avons les relations:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{[X^-] \cdot [H^+]}{[XH]} = K \\ [X^-]_{\text{ads}} = K_1 \cdot [X^-]^{\frac{1}{m}} \\ [H^+]_{\text{ads}} = K_2 \cdot [H^+]^{\frac{1}{n}} \end{array} \right.$$

en adoptant les notations:

- $[X^-]$ = concentration de l'anion X^- en excès
- $[X^-]_{\text{ads}}$ = nombre d'anions X^- adsorbés par unité de surface interphase.
- $[H^+]$ = concentration en ions hydrogène.
- $[H^+]_{\text{ads}}$ = nombre d'ions H^+ adsorbés par unité de surface interphase.
- $[XH]$ = concentration en molécules XH non dissociées.
- K = constante de dissociation de l'acide XH en excès.
- K_1, K_2, m, n = constantes ($K_1 \gg K_2$).

Ces relations permettraient une démonstration quantitative des résultats précédents si K_1 , K_2 , m et n étaient connues, ce qui n'est pas.

Remarque:

On pourrait aussi imaginer une adsorption de *molécules* d'acide faible XH , tapissant ainsi la micelle d'une couche superficielle ionisable. Ces groupes ionogènes seraient par exemple des molécules SH_2 dans la plupart de nos expériences, et nous retrouverions ainsi la conception de l'ionisation superficielle, la micelle colloïdale se présentant comme l'ensemble d'un gros amas inerte formé de As_2S_3 et d'une petite partie active de nature électrolytique. Mais nous avons montré que le rapport moyen de la charge de la micelle à sa masse, $\frac{a}{c} = \frac{q}{p}$, variait d'un sol à l'autre; la micelle n'a donc pas une composition parfaitement définie, la « partie active » représentant une proportion plus ou moins grande de la masse totale. Il faudrait de plus expliquer pourquoi un acide faible, tel que SH_2 ou As_2O_3 , devient fort dès qu'il est fixé à une particule colloïdale.

Il paraît donc plus simple d'admettre une adsorption préférentielle des anions déplaçant l'équilibre de dissociation de l'électrolyte faible présent dans le liquide intergranulaire.

La micelle est d'ailleurs représentée dans tous les cas par le même schéma
($p \text{ As}_2\text{S}_3, q X^-, q H^+$).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) KOHLRAUCH et NIPPOLDT, *Ann. Physik.*, 1869, **138**, 280.
(2) WASHBURN, *J. am. chem. Soc.*, 1916, **38**, 2431.
(3) H. C. PARKER, *J. am. chem. Soc.*, 1923, **45**, 1366 et 2017.
(4) JONES et BOLLINGER, *J. am. chem. Soc.*, 1931, **53**, 411.
(5) J. GILBERT, *Bull. Soc. chim.*, 1951, **18**, 682.
(6) S. GLASSTONE, *Electrochimie des solutions*, traduit par P. DUPONT et P. JACQUET Alcan et C^{ie}, Paris 1936, p. 89-91.
(7) S. GLASSTONE, *Textbook of Physical Chemistry*, Van Nostrand et C^{ie}, New-York, 1946, p. 900.
(8) R. AUDUBERT, *Propriétés électrochimiques des solutions*, CDU, Paris, p. 55-56.
(9) CHARLOT et BEZIER, *Analyse quantitative Minérale*, 3^e éd. Masson et C^{ie}, Paris 1955, p. 333.
(10) LODGE, *Brit. Assoc. Reports*, 1886, p. 389.
(11) WHETHAM, *Phil. Trans.*, 1893, **184 A**, 337 et 1895, **186 A**, 507.
(12) MASSON, *Phil. Trans.*, 1899, **192 A**, 331.
(13) STEELE, *J. chem. Soc.*, 1901, **79**, 414; *Phil. Trans.*, 1902, **198 A**, 105.
(14) DENISON et STEELE, *Phil. Trans.*, 1906, **205 A**, 449.
(15) MAC INNES et SMITH, *J. amer. chem. Soc.*, 1923, **45**, 2246; 1924, **46**, 1398; 1925, **47**, 1009.
(16) KOHLRAUSCH, *Ann. Physik.*, 1867, **62**, 209.
(17) Pierre JOLIBOIS, *Bull. Soc. chim.*, 1938, **5**, 1429; *Helv. Chim. Acta.*, 1940, **23**, III. *C.R.*, 1941, **212**, 858; *C.R.* 1942, **215**, 319 et 344.
(18) Jacques CLÉRIN, *Thèse Paris*, 1945.
(19) Jacques GILBERT, *Colloque d'Electrochimie*, Paris 1952, *J. chim. phys.*, 1952, **49**.
(20) Pierre JOLIBOIS et Marthe DOMINÉ-BERGÉS, *C. R.*, 1950 **230**, 288.
(21) BERTHELOT et LOUGUININE, *C.R.*, 1875, **81**, 1011.
(22) E. ANGELESCU et A. WOINAROSKY, *Kolloid Z.*, 1940, **92**, 335-361.
(23) E. ANGELESCU et A. WOINAROSKY, *Kolloid Z.*, 1940, **93**, 199-207.
(24) E. ANGELESCU, *Bull. Sect. Sci. acad. roumaine*, 1940, **22** 251-260.
(25) R. WINTGEN, *Kolloid, Z.*, 1940, **93**, 257-280.
(26) A. N. KHARIN, *Kolloid Zhur.*, 1947, **9**, 462-472.
(27) A. I. RABINOVITCH et V. N. VOLKOV, *Acta physicochim URSS*, 1942, **17**, 25-41.
(28) V. C. VORA, P. M. BARVE et B. N. DESAI, *J. Univ. Bombay*, 1941, **10**, 40-47.
(29) V. C. VORA, P. M. BARVE, et B. N. DESAI, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1941, **13 A**, 100-107.
(30) A. N. KHARIN, *Kolloid Zhur.*, 1947, **9**, 462-472.
(31) A. BOUTARIC et Madeleine BRETON, *Bull. Soc. chim.*, 1939, **6**, 274-279.
(32) B. CHATTERJEE et A. SEN, *J. Indian Chem. Soc.*, 1942, **19**, 17-24.
(33) J. N. MUKHERJEE et B. CHATTERJEE, *Nature*, 1945, **155**, 85-86.
(34) J. DUCLAUX, *Colloïdes et gels*, Gauthier-Villars, Paris, 1953.
(35) R. AUDUBERT, *Propriétés électrochimiques des systèmes dispersés*, Gauthier-Villars, Paris, 1944.
(36) S. GLASSTONE, *Textbook of Physical Chemistry*, Van Nostrand et Cie, New-York, 1946.
(37) J. GILBERT, *C.R.*, 1952, **264**, 1616-1618.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
--------------------	---

CHAPITRE I

MISE AU POINT SUR LE DOSAGE CONDUCTIMÉTRIQUE DES ACIDES

1. Dosages potentiométriques des acides	9
2. Mesure des conductivités	10
3. Dosage conductimétrique des acides forts	11
4. Dosage conductimétrique des acides faibles	12
5. Conclusion : acides forts et acides faibles	16

CHAPITRE II

UNE NOUVELLE MÉTHODE DE MESURE DES MOBILITÉS ÉLECTROPHORÉTIQUES

1. La méthode des soutes : principes généraux	19
2. Appareillage et mode opératoire	21
3. Calcul de la mobilité	23
4. Précision de la méthode	24
5. Domaine d'application	—
Acides forts et bases fortes	24
Acides faibles et bases faibles	27
Sels	27
Polyacides et polybases	30
Sels de polyacides	32
Colloïdes	34
Mélanges	35
6. Conclusion	36

CHAPITRE III

SUR LE VIEILLISSEMENT DES SOLS DE SULFURE D'ARSENIC

1. Non reproductibilité des sols	37
3. Vieillissement des sols	38
2. Essais de purification des sols vieillis	42
Conclusion pratique	44

CHAPITRE IV

L'ACIDITÉ DES SOLS DE SULFURE D'ARSENIC

1. Mobilité, pH et conductivité	45
2. Action des bases	—
Divers stades de l'action des bases	47
Acidité totale d'un sol	48
Force du sulfure d'arsenic colloïdal	49
L'acidité est bien liée aux micelles	52
Effet d'un excès de SH_2 ou AS_2O_3	53

CONCLUSION

Structure probable du sulfure d'arsenic colloïdal	54
---	----
